

# ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

REDIGIERT IN GEMEINSCHAFT MIT  
F. HUND

VON

FERDINAND TRENDELENBURG

ZWANZIGSTER BAND

MIT 234 ABBILDUNGEN  
DAVON 15 MEHRFARBIGE AUF 2 TAFELN



BERLIN  
SPRINGER-VERLAG  
1942

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG  
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.  
COPYRIGHT 1942 BY SPRINGER-VERLAG OHG. IN BERLIN.  
PRINTED IN GERMANY.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>Wicke, Dr. E., Göttingen.</b> Trennungsenergien einzelner Bindungen . . . . .	1
<b>Kienle, Professor Dr. Hans, Potsdam.</b> Die empirischen Grundlagen des Masse-Leuchtkraft-Gesetzes . .	89
<b>Fleischmann, Professor Dr. R., Heidelberg, und Professor Dr. H. Jensen, Hannover.</b> Das Trennrohr (nach CLUSIUS und DICKEL) . . . . .	121
<b>Birus, Dr. K., Berlin.</b> Kristallphosphore. . . . .	183
<b>Tomaschek, Professor Dr. Rudolf, München.</b> Strukturereforchung fester und flüssiger Körper mit Hilfe der Linienfluoreszenzspektren . . . . .	268
<b>Schardin, Professor Dr. Hubert, Berlin.</b> Die Schlierenverfahren und ihre Anwendungen . . . . .	303
<b>Inhalt der Bände I—XX.</b> I. Namenverzeichnis. . . . .	440
II. Sachverzeichnis. . . . .	445

**Zusatz nach der Korrektur zu Seite 64.**

„Die kürzlich von R. D. DWYER mit moderneren Hilfsmitteln wiederholten spektroskopischen Intensitätsmessungen nach BONHOEFFER und REICHARDT [kurze Notiz in Physic. Rev. **59**, 928 (1941)] liefert  $D_0(\text{H} \dots \text{OH}) = 117,6 \pm 0,5$  kcal. Hierdurch würde

$$D_0(\text{OH}) = 101,3 \pm 0,5 \text{ kcal}$$

an die obere Fehlergrenze unseres im Text angegebenen Wertes rücken. Die Trennungsenergien aller OH-bildenden Dissoziationen wären hiernach um 2,3 kcal je entstehendes OH-Radikal zu erniedrigen.“

# Trennungsenergien einzelner Bindungen.

Von E. WICKE, Göttingen.

Mit 3 Abbildungen.

## Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung . . . . .	2
II. Aktivierungsenergien und Wärmetönung von Elementarreaktionen . . . . .	7
a) Bimolekulare Austauschreaktionen. . . . .	7
b) Monomolekulare Zerfallsreaktionen . . . . .	9
III. Die Berechnungsmethoden . . . . .	10
IV. Grundlegende Wärmewerte. . . . .	12
1. Sublimations-, Verdampfungs- und Dissoziationswärmen von im Normalzustand festen oder flüssigen Elementen . . . . .	12
a) Kohlenstoff . . . . .	12
b) Schwefel . . . . .	17
c) Phosphor . . . . .	18
d) Brom und Jod . . . . .	19
2. Dissoziationswärmen von im Normalzustand gasförmigen Elementen. . . . .	19
A. Organische Verbindungen . . . . .	20
I. Aliphatische Kohlenwasserstoffe . . . . .	20
1. Methan . . . . .	20
a) Das Methylradikal . . . . .	20
b) Das Methylradikal . . . . .	27
c) Die wahren Trennungsenergien im Methan und die Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen . . . . .	34
d) Die Trennungsenergien in schweren Methanen . . . . .	35
2. Äthan . . . . .	36
a) Die Reaktionen des Äthylradikals . . . . .	36
b) Die Trennungsenergien im Äthan . . . . .	39
3. Äthylen und Acetylen . . . . .	40
a) Äthylen . . . . .	40
b) Acetylen . . . . .	41
c) Die einfache und mehrfache C-C-Bindung . . . . .	42
4. Höhere Kohlenwasserstoffe . . . . .	42
II. Halogenverbindungen . . . . .	46
1. Alkylhalogenide . . . . .	46
2. Die chlorierten Methane . . . . .	48
3. Halogensubstituierte Äthane . . . . .	49
4. Acetylenbromid . . . . .	50
5. 1,3-Dijodpropan (Cyclopropan-Ring) . . . . .	51
III. Aliphatische Alkohole . . . . .	51
IV. Aliphatische Äther und Thioäther . . . . .	52

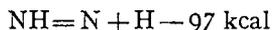
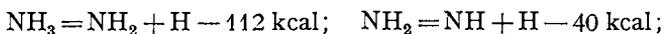
	Seite
V. Aldehyde . . . . .	53
1. Formaldehyd . . . . .	53
2. Acetaldehyd . . . . .	55
VI. Ketone und Acetylverbindungen . . . . .	59
VII. Säuren . . . . .	60
VIII. Aliphatische Stickstoffverbindungen . . . . .	61
1. Amine . . . . .	61
2. Cyanide und Isocyanide . . . . .	61
3. Nitroverbindungen und Nitrite . . . . .	62
B. Anorganische Verbindungen . . . . .	63
I. Wasserstoff, Sauerstoff, Halogene . . . . .	63
Leichtes und schweres Wasser . . . . .	63
Wasserstoffsperoxyd und Ozon . . . . .	65
Chloroxyde . . . . .	65
II. Kohlenstoff und Schwefel . . . . .	66
Kohlenstoffoxyde und -sulfide . . . . .	66
Kohlenstoffoxyhalogenide . . . . .	66
Schwefelwasserstoffe . . . . .	67
Schwefeloxye und Schwefelsäure . . . . .	67
Schwefeloxxyhalogenide . . . . .	68
III. Stickstoff und Phosphor . . . . .	68
Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen . . . . .	68
Verbindungen des Cyans . . . . .	71
Stickstoffoxyde und Salpetersäure . . . . .	71
Stickoxydhalogenide . . . . .	71
Phosphorverbindungen . . . . .	72
C. Trennungsenergie und Valenzschwingungen . . . . .	72
D. Trennungsenergien und Radikale in Lösungen . . . . .	76
Zusammenfassung, Ergebnisse allgemeiner Art . . . . .	79
Literaturverzeichnis . . . . .	81

## I. Einleitung.

Schon häufig ist die Frage erörtert worden, ob den einzelnen Valenzstrichen vor allem in der organischen Chemie neben ihrer strukturellen Bedeutung auch eine energetische beizulegen sei. Dies ist mit einiger Annäherung der Fall, wenn man diesen „Energiebeiwert“ folgendermaßen definiert: Zur *gleichzeitigen* Aufspaltung *aller* in einem Molekül vorhandenen Bindungen benötigt man eine Energie (atomare Bildungswärme des Moleküls), welche sich aus additiven Bestandteilen zusammensetzt, die für die einzelnen, im Molekül vorhandenen Bindungen als charakteristisch angesehen werden können. Dabei ist es ohne Belang, ob man diese „Einzelbindungsenergien“ für die Dissoziation bei Zimmertemperatur oder beim absoluten Nullpunkt definiert, da die Abweichungen von der Additivität in der Regel größer sind als die Unterschiede der Wärmehalte. Wie die thermochemischen Untersuchungen von ROSSINI an den homologen Reihen der gesättigten und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe (232, 234) sowie der aliphatischen Alkohole (233) gezeigt haben, lassen sich die atomaren Bildungswärmen dieser Verbindungen tatsächlich mit einiger Genauigkeit als Summen konstanter

Einzelbindungsenergien darstellen; wegen weiterer Verbindungen vgl. PAULING (15). Es treten jedoch, vor allem in den niederen Gliedern der Reihen, nicht unerhebliche Abweichungen auf. Zu ihrer Beseitigung berechnet DEITZ (67) die Einzelbindungsenergien aus der Dissoziation im schwingungslosen Zustand beim absoluten Nullpunkt — also vom Minimum der Potentialmulden aus — und nimmt außerdem noch zwischen je zwei an demselben C-Atom befindlichen H-Atomen eine Anziehung von 3 kcal an, ohne hiermit jedoch zu wesentlich besseren Ergebnissen zu kommen. Auch der Versuch von SOPER (257), die atomaren Bildungswärmen um den Betrag der COULOMBSchen Dipolwechselwirkung zu korrigieren, kann diese Abweichungen nicht beseitigen. Auf die Methoden von PAULING und Mitarbeitern (203, 204, 15), die die Unterschiede zwischen den aus thermochemischen Daten abgeleiteten atomaren Bildungswärmen und den aus dem Prinzip der konstanten Einzelbindungsenergien berechneten durchweg als quantenmechanische „Resonanzenergie“ ansehen, soll hier nicht näher eingegangen werden. Diese Methoden sind sehr wenig überzeugend, da einmal die numerischen Werte der Einzelbindungsenergien in vielen Fällen nicht willkürfrei gewählt werden können, und zum andern nicht einzusehen ist, weshalb bei den Molekülen, bei denen man von Resonanz sprechen kann, diese Abweichungen vollständig auf der Resonanzenergie beruhen sollen, während in den normalen, gesättigten Kohlenwasserstoffen, bei denen sicher keine Resonanzenergie vorhanden ist, ebenfalls nicht unerhebliche Abweichungen auftreten [vgl. auch die Kritik von LLOYD und PENNEY (162)]. Trotzdem bilden die Einzelbindungsenergien ein bequemes — und oft das einzig mögliche — Mittel, unbekannte Bildungswärmen homologer, gesättigter Moleküle in erster Näherung abzuschätzen. Weiter geht ihre Bedeutung jedoch nicht; vor allem ist es vollkommen unzulässig, diese Werte zur Berechnung von Trennungsenergien *einzelner* Bindungen zu benutzen (wobei die beiden Molekülbruchstücke als solche erhalten bleiben), wie das vor allem in der englischen und amerikanischen Literatur häufig geschieht [vgl. z. B. NORRISH (184), BAWN (25), PAULING und WHELAND (205), BENT und Mitarbeiter (35, 33)].

Wie folgende Beispiele zeigen (im Text weitere):



führt diese Gleichsetzung nicht einmal in erster Näherung zu richtigen Ergebnissen. Von irgendeiner Stabilisierung der Radikale durch Resonanzenergien oder Elektronenumlagerungen kann in diesen Fällen offenbar nicht die Rede sein.

Wir verstehen unter der *Trennungsenergie einer einzelnen Bindung* denjenigen Energiebetrag, der aufgewendet werden muß, um ein im energetischen Grundzustand befindliches Molekül an der betreffenden Bindung in zwei Bruchstücke aufzuspalten, die sich nach erfolgter Trennung ebenfalls in ihren energetischen Grundzuständen befinden. Als energetischen Grundzustand wählen wir zweckmäßigerweise den energetisch tiefsten, gasförmigen Zustand beim absoluten Nullpunkt; die Trennungsenergien geben also die effektive Wärmetönung der Aufspaltung bei  $0^\circ$  abs. an und werden als *effektive Trennungsenergien* bezeichnet. In einigen Fällen, wo die erforderlichen Daten zur Verfügung stehen und die effektiven Trennungsenergien genügend genau ermittelt werden konnten, haben wir auch die *wahren Trennungsenergien* angegeben, die vom Minimum der Potentialmulden an gerechnet sind, und ein klareres, von den Differenzen der Nullpunktenergien ungetrübtes Bild von den innermolekularen Energieverhältnissen liefern.

Die Wahl der energetischen Grundzustände als Bezugsniveaus bringt es mit sich, daß durch Elektronenumlagerung der Molekülbruchstücke auftretende Stabilisierungsenergien mit in die Trennungsenergien einbezogen werden. Falls keine Änderung der Elektronenkonfiguration eintritt, wie in den oben angegebenen Fällen, sprechen wir von einer *isoelektronischen* Aufspaltung, andernfalls, wie bei  $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}$ , von einer *heteroelektronischen*<sup>1</sup>. Die Elektronenumlagerungen erfolgen im allgemeinen gleichzeitig mit dem Trennungsvorgang — außer bei sehr hohen Temperaturen und bei spektroskopischen Untersuchungen — die betreffenden Anregungsenergien der Molekülbruchstücke sind aber heute noch zu wenig bekannt, um aus einer heteroelektronischen Trennungsenergie die entsprechende isoelektronische berechnen zu können. Aufschluß über die zwischen den Atomen einer Bindung wirkenden Kräfte geben natürlich nur die isoelektronischen Trennungsenergien, und nur diese können mit anderen Kennzeichen der „Bindungsfestigkeit“, z. B. den Frequenzen der Valenznormalschwingungen oder den Kraftkonstanten in Parallele gesetzt werden (vgl. S. 72f.).

Eine Elektronenumordnung und damit Stabilisierung der Molekülbruchstücke macht sich in der Regel durch eine, bei der Wiedervereinigung auftretende *Aktivierungsenergie* bemerkbar (vgl. das Potentialmuldenschema S. 33). Eine Ausnahme hiervon kann bisher lediglich bei der Anlagerung von H-Atomen an organische Mehrfachbindungen festgestellt werden, z. B. erfordern die Rückreaktionen von  $\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$  und  $\text{HCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$  nur geringe Aktivierungsenergien (vgl. S. 41 und 60).

Als Grundzustand des *Kohlenstoffatoms* nehmen wir den  $^3\text{P}$ -Zustand; eine Anregungsenergie in den vierwertigen Valenzzustand wird nicht in Rechnung gesetzt, da bisher weder theoretisch noch experimentell die

<sup>1</sup> Wir schließen uns hiermit der Bezeichnungsweise von EUCKEN (4) an, da die in der Literatur bisher üblichen Ausdrücke „adiabatische“ und „diabatische“ Aufspaltung recht unglücklich gewählt sind.

Annahme einer solchen Anregungsenergie notwendig erscheint [vgl. S. 16, sowie MECKE (169)].

Außer zur Entscheidung der Frage nach der Konstanz der Bindungsenergien hat die Ermittlung der Trennungsenergien einzelner Bindungen auch erhebliche praktische Bedeutung, vor allem für die *Reaktionskinetik*, soweit sie sich mit homogenen, photochemischen oder thermischen Umsetzungen beschäftigt, bei denen freie Radikale oder Atome auftreten. Zur Abschätzung der Aktivierungsenergien von *Elementarreaktionen*, zur Auswahl bestimmter Elementarreaktionen aus einer Anzahl an sich möglicher, und damit zur Aufstellung von Reaktionsmechanismen ist die Kenntnis von Trennungsenergien von größter Bedeutung [vgl. z. B. THEILE (284) (Äthanzerfall)]. Gerade der Bedarf der Reaktionskinetik hat zu der oben gegebenen Definition geführt, da hier die Molekülbruchstücke sowohl bei isoelektronischen als auch bei heteroelektronischen Spaltungen in der Regel in ihren energetischen Grundzuständen entstehen. Aber auch für bandenspektroskopische Untersuchungen drei- und mehratomiger Moleküle ist die Kenntnis solcher Trennungsenergien, z. B. zur Entscheidung über Prädissoziationsstellen, wichtig.

Andererseits reichen die bisher auf den Gebieten der Reaktionskinetik und der Bandenspektroskopie gesammelten Erfahrungen aus, um den Versuch einer systematischen „Thermochemie der Radikale“ zu wagen. Die Methoden, die zu den numerischen Werten der Trennungsenergien führen, sind folgende:

1. Ermittlung der Wärmetönungen von Elementarreaktionen, an denen Radikale teilhaben, als Differenz der Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion.
2. Bestimmung von Trennungsenergien aus den Bandenspektren zwei- und mehratomiger Moleküle.
3. Berechnung von Trennungsenergien aus den atomaren Bildungswärmen von Radikalen und gesättigten Molekülen.

Der Zusammenhang zwischen den Aktivierungsenergien und der Wärmetönung von Elementarreaktionen wird im nächsten Abschnitt näher behandelt. Hier soll nur ein Überblick über die *Methoden zur Ermittlung der Aktivierungsenergien* gegeben werden. (Wegen Einzelheiten muß auf den Text oder die Originalarbeiten verwiesen werden.)

a) Man erzeugt in geeigneter Weise — thermisch, photochemisch oder durch elektrische Entladung — *freie Radikale* oder *Atome*, läßt sie auf gesättigte Moleküle einwirken und prüft den Eintritt und Umfang einer Reaktion und die Temperaturabhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit oder der Quantenausbeute. Unter günstigen Bedingungen — die in jedem Einzelfall besonders diskutiert werden müssen — ergibt sich hieraus die Aktivierungsenergie der Elementarreaktion — in der Regel bimolekularer Austausch — zwischen den Radikalen und den gesättigten Molekülen.

b) Man bestimmt durch Zusatz eines geeigneten *Indikators* zu einem reagierenden Gemisch die Konzentration darin auftretender Radikale und wenn möglich deren Temperaturabhängigkeit. Hieraus lassen sich Schlüsse ziehen über die Aktivierungsenergien der Elementarreaktionen, in denen

diese Radikale gebildet werden bzw. verschwinden. Als solche Indikatoren haben sich Parawasserstoff — die von FARKAS, PATAT und SACHSSE entwickelte Methode der Ortho-Parawasserstoffumwandlung zum Nachweis von H-Atomen und  $\text{CH}_3$ -Radikalen — sowie Joddampf bewährt (GORIN). Über den Zusatz von NO vgl. S. 56.

c) Zum qualitativen Nachweis von Kohlenwasserstoff-Radikalen eignet sich die von PANETH, RICE und Mitarbeitern vielfach angewandte *Metallspiegelmethode*, bei der Spiegel aus Tellur, Antimon od. dgl. auf die innere Glaswand aufgedampft werden. Diese Spiegel bilden mit Radikalen flüchtige Verbindungen, die nachträglich identifiziert werden können. Es ist auf diese Weise leicht möglich, den Temperaturbereich der Zersetzung organischer Molekeln in Radikale festzustellen und hieraus einen Anhalt über die Aktivierungs- und damit Trennungsenergie zu erhalten. Der von RICE und Mitarbeitern versuchte quantitative Ausbau dieser Methode — Verwendung sog. „Standardspiegel“ — scheint in seiner Zuverlässigkeit und Genauigkeit jedoch vielfach überschätzt zu werden, jedenfalls weichen die mit dieser Methode ermittelten Trennungsenergien von unseren Werten in systematischer Weise ab (vgl. S. 9, Tabelle 1).

d) Ein hauptsächlich für Vergleichsmessungen anwendbares (in absoluter Auswertung kompliziertes) Verfahren stellt die Methode der *hochverdünnten Flammen* von POLANYI und Mitarbeitern dar. Es werden hierbei durch Reaktion von strömenden Alkalimetaldämpfen mit in einem Trägergas strömenden Halogenalkylen Radikale erzeugt, deren Reaktionen mit dem Trägergas, z. B.  $\text{H}_2$ , untersucht werden können.

e) Aus dem *Reaktionsmechanismus* photochemischer und thermischer Bruttoreaktionen organischer Halogenverbindungen haben vor allem BODENSTEIN, SCHUMACHER und Mitarbeiter die Aktivierungsenergien einer ganzen Reihe von Elementarreaktionen bestimmt. Bei der Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung des Bruttoumsatzes wird hier — beim Auftreten von Kettenreaktionen — stets die Annahme des sog. stationären Zustandes gemacht, d. h. es wird vorausgesetzt, daß die Konzentrationen der Radikale bzw. Atome und damit deren zeitliche Änderungen klein sind gegenüber den entsprechenden Größen der gesättigten Moleküle. Diese Voraussetzung kann für normale, d. h. nicht explosionsartig verlaufende Reaktionen als gesichert gelten [vgl. EUCKEN (4)].

Eine zweite Vereinfachung besteht darin, daß man die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion einem linearen Ausdruck der Aktivierungsenergien  $AE_r$  der einzelnen Elementarreaktionen gleichsetzt, der sich aus der Gestalt der Bruttogeschwindigkeitsgleichung ergibt. Dies setzt voraus, daß sich die in den Geschwindigkeitskonstanten enthaltenen Faktoren (vgl. S. 7)

bis auf die e-Funktionen  $e^{-\frac{AE_r}{RT}}$  gegenseitig wegheben. Auch diese Annahme dürfte innerhalb der heute in der Meßgenauigkeit und in den berechneten Geschwindigkeitskonstanten (vgl. S. 8) erreichten Fehlergrenzen zutreffen. Aus dieser linearen Beziehung läßt sich dann die AE einer Elementarreaktion erhalten, wenn die der anderen aus früheren Messungen oder auf Grund allgemeiner Erfahrungssätze<sup>1</sup> angegeben werden können.

f) Eine besondere Bedeutung kommt den Untersuchungen über die Abspaltung von H-Atomen aus gesättigten Molekülen mit *angeregten Hg-Atomen* zu. Zwar läßt die hierbei festgestellte AE nicht unmittelbar auf die betreffende Abtrennenergie schließen, denn die Reaktion kann im allgemeinen von den ( $^3\text{P}_1$ )- oder den metastabilen ( $^3\text{P}_0$ )-Atomen ausgehen und

<sup>1</sup> Zum Beispiel, daß exotherme Austauschreaktionen sowie Radikalrekombinationen nur eine kleine AE erfordern.

entweder unter Bildung normaler Hg-Atome oder von Quecksilberhydrid verlaufen — so daß im Prinzip *vier* Reaktionsmöglichkeiten bestehen —, doch hat die eingehende Diskussion der experimentellen Ergebnisse in einzelnen Fällen zu befriedigender Aufklärung des Reaktionsmechanismus geführt und dadurch die Ermittlung von Trennungsenergien ermöglicht (vgl. Wasserdampf S. 63 f.; Ammoniak S. 69).

Die Trennungsenergien zweiatomiger Moleküle entnehmen wir durchweg dem Werk HERZBERG's (7). Dort sind auch die Bestimmungsmethoden aus den *Bandenspektren* eingehend behandelt, so daß wir hier nicht darauf einzugehen brauchen. Über die Trennungsenergien in mehratomigen Molekülen läßt sich bandenspektroskopisch in der Regel nur aus dem Einsetzen von Prädissoziationsgebieten etwas aussagen. Sichere Beobachtungen dieser Art, bei denen die im photochemischen Primärprozeß entstehenden Molekülbruchstücke identifiziert werden konnten, benutzen wir gelegentlich zur Abschätzung der *oberen Grenze* von Trennungsenergien.

## II. Aktivierungsenergien und Wärmetönung von Elementarreaktionen.

a) **Bimolekulare Austauschreaktionen.** Für die Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktionen benutzt man allgemein den Stoßansatz:

$$k = \alpha \cdot c \cdot \varphi(T) \cdot e^{-\frac{AE}{RT}}$$

[ $\alpha$  = sterischer Faktor,  $c$  = Produkt temperaturunabhängiger Faktoren, insbesondere der Stoßquerschnitte,  $\varphi(T) = T^{-1/2}$  oder  $T^{1/2}$  je nach der Art der Ableitung; vgl. SCHUMACHER (17), EUCKEN (4)]. Die Aktivierungsenergie erscheint hierin im wesentlichen als Überschuß der mittleren Translationsenergie der reagierenden Moleküle über die mittlere Translationsenergie der normalen Moleküle [die genauere Definition hängt von dem für  $\varphi(T)$  gewählten Wert ab]. Da man über die Mitwirkung von Rotations- und Schwingungsenergie zur Erreichung der Potentialschwelle (vgl. Abb. 1) heute noch nichts Sicheres aussagen kann, nimmt man im allgemeinen nur die Translationsenergie der Stoßpartner hierfür als wirksam an. Es erscheint daher vernünftig, auch für die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie nur die Translationsenergie der Stoßpartner in Rechnung zu setzen, also  $AE_T = AE_0 - \sum C_{Tr} \cdot T$  zu schreiben, worin  $AE_0$  die Aktivierungsenergie beim absoluten Nullpunkt und  $\sum C_{Tr} \cdot T$  die — für die Erreichung der Potentialschwelle wirksame — Summe der Translationsenergien der normalen Moleküle darstellt. Da nun der Ausdruck  $\sum C_{Tr} \cdot T$  bei bimolekularen Austauschreaktionen für Hin- und Rückreaktion derselbe ist, wird die Differenz der Aktivierungsenergien bei der Temperatur  $T$  direkt gleich der Wärmetönung der Reaktion beim absoluten Nullpunkt, also

$$(1) \quad AE'_T - AE_T = Q_0,$$

vgl. Abb. 1.

Im Gegensatz zu dieser Anschauung wird häufig der Standpunkt vertreten, die Differenz der Aktivierungsenergien einer bimolekularen Reaktion stelle die Wärmetönung bei der betreffenden Temperatur dar [vgl. z. B. GERSHINOWITZ und RICE (98)] (hierbei wird die gesamte thermische Energie der Moleküle als für die Erreichung der Potentialschwelle wirksam angesehen). Es ist also hiernach  $AE'_T - AE_T = Q_T$  zu setzen und  $Q_T$  noch auf den absoluten Nullpunkt umzurechnen. Hierfür sind in unserem Falle zwei Wege möglich: entweder, man schätzt die spezifischen Wärmen der Reaktionspartner und der Endprodukte, die ja zum Teil aus Radikalen bestehen, ab, oder man setzt — da bei bimolekularen Austauschreaktionen die Differenz der Wärmehalte ohnehin gering ist — direkt  $Q_T = Q_0$ . Der zweite

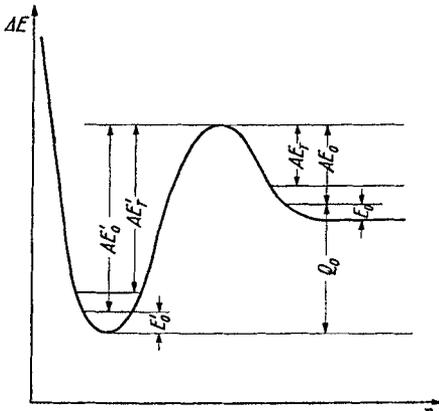


Abb. 1. Aktivierungsenergien und Wärmetönung (schematisch).

Weg ist der einfachere und dürfte kaum zu größeren Fehlern Anlaß geben als der erste. Er führt zu demselben Endergebnis wie die vorher dargelegte Anschauung.

Die nach dieser Methode berechneten Wärmetönungen können innerhalb der sich ergebenden Fehlergrenzen als sicher angesehen werden, falls die Aktivierungsenergien aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bzw. der Reaktionsausbeute bestimmt worden sind, wobei natürlich die Gültigkeit der angenommenen Reaktionsfolgen vorausgesetzt werden muß. Häufig sind

die Aktivierungsenergien jedoch nur aus der Reaktionsausbeute bei einer Temperatur mittelst der oben angegebenen Stoßformel berechnet. Hierin sind zunächst die numerischen Werte des sterischen Faktors (bei isoelektronischen Reaktionen setzt man im allgemeinen  $\alpha = 0,1$ ) und der einzusetzenden Stoßquerschnitte sowie die Funktion  $\varphi(T)$  unsicher [vgl. hierzu EUCKEN (4)]; dann aber erhebt sich die Frage, ob die vor der e-Funktion stehenden Faktoren überhaupt zutreffen. Bildet man nämlich aus den Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{k'}{k} = \frac{c'}{c} \cdot e^{-\frac{AE' - AE}{RT}} = \frac{c'}{c} \cdot e^{-\frac{Q_0}{RT}},$$

so fehlt außer dem BOLTZMANN-Faktor jegliche Temperaturabhängigkeit, und statt der Kernabstände (in den Trägheitsmomenten) treten die Stoßquerschnitte in der Gleichgewichtsbeziehung auf. Es handelt sich hier um eine grundsätzliche Schwäche der klassischen Reaktionskinetik, die erst durch die — allerdings heute noch in den Anfängen stehende — wellenmechanische Theorie behoben werden kann [vgl. SCHUMACHER (17) S. 70, EUCKEN (4)]. Vorläufig allerdings bleibt nichts übrig als auch solche Aktivierungsenergien zu verwenden, die auf der Gültigkeit des Stoßansatzes beruhen. Wir haben jedoch in Zweifelsfällen — wenn keine aus

der Temperaturabhängigkeit ermittelten Werte gleichzeitig vorliegen — eine entsprechend größere Fehlergrenze gewählt.

**b) Monomolekulare Zerfallsreaktionen.** Von monomolekularen Zerfallsreaktionen können hier natürlich nur solche ausgewertet werden, die unter Radikalbildung verlaufen. Hier hat die Schwingungsenergie des Moleküls maßgeblichen Anteil an der Erreichung der Potentialschwelle zwischen Anfangs- und Endzustand; es ist daher vernünftig, hier die Aktivierungsenergie als Differenz der mittleren thermischen Energien der reagierenden und der normalen Moleküle anzusetzen [vgl. GERSHINOWITZ und RICE (98, 227), SCHUMACHER (17) S. 30f.]. Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion — Rekombination von Radikalen — kann wenigstens bei kleineren Partikeln gleich 0 gesetzt werden. Man hat also:

$$(2) \quad A E_T = - Q_T.$$

Die Aktivierungsenergie eines monomolekularen Zerfalls in Radikale bei der Temperatur T wird gleich der (negativen) Wärmetönung und damit gleich der Trennungsenergie bei der Temperatur T. Hierbei ist zu beachten, daß sich  $A E_T$  allein auf den *Primärzerfall* bezieht, daß also der erniedrigende Einfluß von anschließenden Kettenreaktionen der Radikale in jedem Falle berücksichtigt werden muß.

Ein solcher erniedrigender Einfluß ist zweifellos vorhanden bei den Untersuchungen des thermischen Zerfalls organischer Stoffe, die von RICE und Mitarbeitern mit der Metallspiegelmethode durchgeführt wurden [vgl. RICE und RICE (16) S. 77f.]. Ein Vergleich ihrer Werte mit den von uns berechneten Trennungsenergien (Tabelle 1) zeigt, daß die von RICE u. a. ermittelten Aktivierungsenergien um 5 bis 15 % niedriger liegen als die Energie der primären Dissoziation. Die Umrechnung der Trennungsenergien auf die Versuchstemperaturen gemäß Gl. (2) reicht bei weitem nicht aus, um diese Abweichungen zu erklären.

Tabelle 1.

	AE nach RICE und RICE kcal	Trennungs- energie bei 0° abs. kcal
C—H in Methan . . .	100,0	106,5 ± 2,5
C—C in Äthan . . .	79,5	94 ± 5
C—C in Aceton . . .	70,9	84 ± 7

Ähnliche Differenzen treten jedoch auch auf bei monomolekularen Zerfallsprozessen, bei denen man bisher keinen Kettenzerfall annimmt. So fand z. B. OGG (189) beim Zerfall von Alkyljodiden in Alkylradikale und Jodatome eine AE von 43,0 kcal. Setzt man diese AE nach (2) gleich der Wärmetönung [vgl. SCHUMACHER (17) S. 213], so heben sich in diesem Falle die Wärmehalte weitgehend, fort [GERSHINOWITZ und RICE (98)] und man erhält  $RI = R + I - 43,0$  kcal bei 0° abs. Andererseits ergibt sich jedoch bei uns aus der atomaren Bildungswärme der Alkylradikale und der Jodalkyle eine Trennungsenergie von  $56 \pm 3$  kcal (vgl. Tabelle 10). Die große Differenz weist unseres Erachtens darauf hin, daß der OGGSche Reaktionsmechanismus dem tatsächlichen Verlauf nicht entspricht (vgl. S. 47).

Ein ähnlicher Fall scheint bei der von STEACIE und Mitarbeitern (264) untersuchten thermischen Zersetzung der *Alkylnitrite* vorzuliegen, bei der eine AE von 37 kcal gefunden wurde und ebenfalls keine Kettenreaktion angenommen wird (vgl. S. 52). Setzt man nach (2)  $RONO \rightarrow RO + NO - 37$  kcal,

so gelangt man für die Trennungsenergien in Äthern zu sehr unwahrscheinlichen Ergebnissen (vgl. S. 52), die andeuten, daß obige Reaktion um mindestens 10 kcal stärker endotherm ist.

Beim monomolekularen, thermischen Zerfall aliphatischer *Azoverbindungen* ist noch ungeklärt, ob die primäre Dissoziation zu  $R_1-N:N+R_2$  führt oder direkt  $R_1+N_2+R_2$  liefert [vgl. GERSHINOWITZ und RICE (98), PATAT (198)]. Hier kann also vorläufig aus der AE noch nicht auf die Trennungsenergie einer bestimmten Bindung geschlossen werden<sup>1</sup>.

Angesichts dieser Verhältnisse wird im folgenden auf die Benutzung von Aktivierungsenergien monomolekularer Zerfallsprozesse bei der Berechnung von Trennungsenergien verzichtet.

### III. Die Berechnungsmethoden.

Es werden folgende Bezeichnungen verwendet:

- $AE_T$  = Aktivierungsenergie bei der Temperatur T;  
 $B_T(M)$  = thermochemische Bildungswärme des Moleküls M bei der Temperatur T (291 oder 298° abs.) aus den in ihren Normalzuständen befindlichen Elementen<sup>2</sup>;  
 $I_T(M)$  = Wärmehalt;  
 $L_T(M)$  = Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme;  
 $D_0(M)$  = atomare Bildungswärme des Moleküls M bei 0° abs.;  
 $D_0(X...Y)$  = effektive Trennungsenergie der Radikale X und Y im Molekül  $M=XY$ ;  
 $D_e(M)$  = atomare Bildungswärme unter Einschluß der Nullpunktsenergie,  $D_e(M) = D_0(M) + E_0(M)$ ;  
 $D_e(X...Y)$  = wahre Trennungsenergie,  $D_e(X...Y) = D_0(X...Y) + E_0(M) - E_0(X) - E_0(Y)$ ;  
 $E_0(M)$  = Nullpunktsenergie.

Alle thermischen Größen werden in kcal/Mol angegeben. Für R wird der Wert 1,987 kcal/Mol, als Umrechnungsfaktoren werden  $1000 \text{ cm}^{-1} = 2,858 \text{ kcal/Mol}$  und  $1 \text{ eV} = 23,053 \text{ kcal/Mol}$  benutzt.

Die Wärmetönung einer bimolekularen Austauschreaktion, an der Radikale teilhaben, ergibt sich (vgl. S. 7) zu

$$(1) \quad Q_0 = A E'_T - A E_T.$$

Eine Umrechnung der verschiedenen, bei einer Reaktion festgestellten Aktivierungsenergien auf eine gemeinsame Temperatur wird wegen der Geringfügigkeit dieser Korrektur nicht vorgenommen.

<sup>1</sup> Umgekehrt könnte man aus den anderweitig bestimmten atomaren Bildungswärmen der Radikale  $R_1$  und  $R_2$  und der Azoverbindungen die Energie der Dissoziation  $R_1...N_2...R_2$  berechnen und mit der AE des thermischen Zerfalls vergleichen. Seltsamerweise sind jedoch in der Literatur keine Bildungswärmen von aliphatischen Azoverbindungen zu finden.

<sup>2</sup> Falls nichts anderes angegeben, handelt es sich immer um die Bildungswärme der gasförmigen Verbindung bei konstantem Druck von 1 Atm. Unter „Normalzuständen“ der Elemente sind die bei 298° abs. und 1 Atm. stabilen Zustände zu verstehen (vgl. Tabelle 2, Spalte 1).

$p_{C_2} + p_C$  an, die in dem gezeichneten Temperaturintervall mit den Partialdrucken  $p_C$  praktisch zusammenfallen<sup>1</sup>.

Die Bestimmung der Sublimationsgeschwindigkeit glühender Kohle im Vakuum und ihrer Temperaturabhängigkeit liefert durchweg zu hohe Werte für die Sublimationswärme [WERTENSTEIN und JEDRZEJEWSKI 216 kcal (297); MARSHALL und NORTON 177 kcal (165)] und zu geringe für den Dampfdruck. Die viel zu geringen Werte von WERTENSTEIN und JEDRZEJEWSKI sind zweifellos auf die benutzten Kohlefäden zurückzuführen, in denen THIEL und RITTER (285) 0,5% Aschebestandteile nachwiesen; bekanntlich ist die Sublimationsgeschwindigkeit gegen Verunreinigungen der Oberfläche äußerst empfindlich [FAJANS (73)]. Was die Messungen von MARSHALL und NORTON anbetrifft, so machten HERZBERG und Mitarbeiter (127) darauf aufmerksam, daß bei der Sublimation ins Vakuum der langsamste Vorgang der geschwindigkeitsbestimmende ist; und da bei der Sublimation von C-Atomen aus einem Graphitgitter abwechselnd eine und zwei C-C-Bindungen (Energie  $\varepsilon$  und  $2\varepsilon$ ) gesprengt werden müssen — wobei die mittlere (wahre) Sublimationswärme  $L_0(C) = 125 \text{ kcal} = 3/2 \varepsilon$  entspricht — erhält man mit dieser Methode  $Q = 2\varepsilon = 167 \text{ kcal}$ . Andererseits ist bei der Sublimation ins Vakuum die Abtrennung von  $C_2$ -Molekülen gegenüber der einzelner C-Atome um  $D_0(C_2) = 83 \text{ kcal}$  begünstigt, da sich das Gleichgewicht  $C_2 \rightleftharpoons 2C$  an der Oberfläche ja nicht einstellen kann, woraus man ebenfalls  $Q = 2L_0(C) - D_0(C_2) = 167 \text{ kcal}$  erhält<sup>2</sup>. Diese zweite Deutung scheint, wie Abb. 2 zeigt, tatsächlich zuzutreffen [MARSHALL und NORTON geben keine unmittelbaren Meßwerte an; die in Abb. 2 gezeichnete Gerade wurde aus ihrer Gleichung für  $\log p$  und den von GOLDFINGER und JEUNEHOMME (100) berechneten Werten für  $\left(\frac{F^0 - E_0^0}{T}\right)_{\text{Graphit}}$  erhalten].

Verlässlichere Werte scheint die Methode von THIEL und RITTER (285) zu liefern, bei der nicht ins Vakuum, sondern in ein inertes Gas gleichbleibenden Druckes (Argon) sublimiert wurde. Erreichte der Sublimationsdruck mit steigender Temperatur diesen äußeren Druck, so zeigte sich ein unter günstigen Bedingungen scharf einsetzender Anstieg der Sublimationsgeschwindigkeit. Der beste von THIEL und RITTER angegebene Wert (0,08 mm; 2415° abs.) ist in Abb. 2 eingetragen. Hier scheint sich also das Gleichgewicht  $C_2 \rightleftharpoons 2C$  an der Oberfläche tatsächlich einzustellen. Bei einer zweiten Methode versuchten THIEL und RITTER den horizontalen Ast der Temperaturbelastungskurve elektrisch geheizter Kohlestäbe zu erreichen, der dem Gleichgewicht Sublimationsdruck = äußerer (Argon-) Druck entspricht. Sie erhielten hiermit das Wertepaar: 1 mm; 2450 ± 50° abs., das ebenfalls in Abb. 2 eingezeichnet ist (betrifft die Temperaturwerte vgl. Fußnote 1, S. 14).

Die eingehendsten Untersuchungen über die Sublimations- bzw. die Verdampfungswärme des Kohlenstoffs wurden von KOHN und GUCKEL (151, 152) mit der Lichtbogenmethode ausgeführt. Sie stellten fest, daß zwischen der Temperatur des positiven Kraters und dem äußeren Druck, unter dem der Kohlelichtbogen brennt, eine eindeutige Beziehung besteht, die unabhängig ist von der Art des umgebenden Gases (Luft;  $CO_2$ ;  $N_2$ ; Ar), vom Durchmesser der Kohlestäbe und, oberhalb einer gewissen „Normalbelastung“, auch von der Stromdichte. Diese Beziehung identifizierten sie daher mit

<sup>1</sup> Diese Werte gelten nur für festen Graphit als kondensierte Phase, da die Lage des Schmelz- bzw. Tripelpunktes sowie die Schmelzwärme des Graphits nicht sicher bekannt sind [vgl. STEINLE (268)].

<sup>2</sup> G. HERZBERG und Mitarbeiter (127) benutzten bei ihrer Berechnung abweichende ältere Werte für  $D(C_2)$ .

berücksichtigt worden. Unsichere Werte, d. h. solche, deren Fehlergrenzen sich nicht ohne weiteres abschätzen lassen, sind in Klammern gesetzt.

Die Trennungsenergien in homologen Reihen sind relativ zueinander wesentlich genauer — entsprechend der Genauigkeit der thermochemischen Bildungswärmen — als ihre Absolutwerte; es sind daher in diesen Fällen die Trennungsenergien genauer angegeben worden und es lassen sich aus diesen Werten weitergehende Schlüsse ziehen als ihrer absoluten Fehlergrenze entspricht.

#### IV. Grundlegende Wärmewerte.

##### 1. Sublimations-, Verdampfungs- und Dissoziationswärmen von im Normalzustand festen oder flüssigen Elementen.

a) Kohlenstoff. Die Sublimationswärme des Kohlenstoffs, die Grundlage jeder quantitativen Aussage über organische Bindungsenergien, war

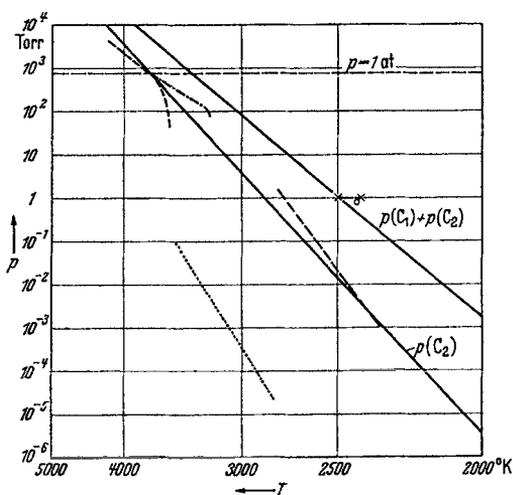


Abb. 2. Dampfdruck des Kohlenstoffs.

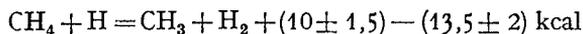
- $p = p(C_1) + p(C_2)$  und  $p(C_2)$  nach EUCKEN (5)
- ..... WERTENSTEIN und JEDRZEJEWSKI (297)
- - - - MARSHALL und NORTON (165)
- THIEL und RITTER, Glühfadenmethode (285)
- × - - - × THIEL und RITTER, Glühstabmethode (285)
- - - - KOHN und GUCKEL (151), (152)
- · - · - RYSCHKEWITSCH (239)

lange Zeit einer der unsichersten thermochemischen Werte und ist trotz zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen auch heute noch nicht ganz endgültig festgelegt. Zu ihrer Bestimmung wurden einerseits Dampfdruckmessungen ausgeführt — Temperaturabhängigkeit der Sublimationsgeschwindigkeit oder Temperatur-Druckkurve des Kohlelichtbogens — andererseits die Dissoziationsenergien des CO und des CN spektroskopisch ermittelt, die über die thermochemische Bildungswärme des CO und des  $C_2N_2$  sowie die Dissoziationsenergie des  $C_2N_2$  im Prinzip ebenfalls zu der Sublimationswärme

des Kohlenstoffs führen. In Abb. 2 sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengestellt<sup>1</sup>. Die ausgezogenen Geraden geben die aus den sichersten, spektroskopisch abgeleiteten Werten —  $L_0(C) = 125,0$ ;  $D_0(C_2) = 83,0$  — von EUCKEN (5) berechneten Partialdrucke des  $C_2$  und die Gesamtdrucke

<sup>1</sup> Ausführliche Besprechung und Schrifttumsverzeichnis der älteren Arbeiten bei FAJANS (73) und bei BORN (48).

Aus dieser Wärmetönung erhält man in der Regel zunächst den Wert einer Trennungsenergie, z. B. beim Methan (vgl. S. 20 ff.):



$$D_0(\text{H}_2) = 103 \text{ kcal (Tabelle 2)}$$

also

$$D_0(\text{CH}_3 \dots \text{H}) = 106,5 \pm 2,5 \text{ kcal.}$$

Weiterhin ergibt sich hieraus die atomare Bildungswärme eines Radikals (bei 0° abs.), falls die der anderen Moleküle bekannt sind, z. B. im obigen Falle mit  $D_0(\text{CH}_4) = 347,5 \text{ kcal}$  (vgl. S. 20):  $D_0(\text{CH}_3) = 241 \pm 2,5 \text{ kcal}$ .

Zur Berechnung der atomaren Bildungswärme einer Verbindung M (bei 0° abs.) mittels der thermochemischen Bildungswärme aus den Elementen (T° abs.) wird folgende Gleichung benutzt:

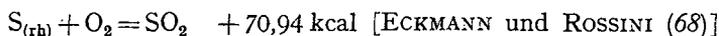
$$(3) \quad D_0(\text{M}) = B_T(\text{M}) + \sum(L_T + D_T) (\text{Elemente}) + I_T(\text{M}) - \sum I_T(\text{Atome}).$$

Liegt die thermochemische Bildungswärme bei 0° abs. vor, so vereinfacht sich diese Beziehung zu:

$$(4) \quad D_0(\text{M}) = B_0(\text{M}) + \sum(L_0 + D_0) (\text{Elemente}).$$

Die in diesen Gleichungen auftretenden thermischen Größen der Elemente werden im nächsten Abschnitt abgeleitet und sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die thermochemischen Daten der Verbindungen sind hauptsächlich BICHOWSKY und ROSSINI (1) (T = 291° abs.) entnommen, neuere Werte wurden so vollständig wie möglich berücksichtigt.

Als *Normalzustand des Kohlenstoffs* wurde, im Gegensatz zu BICHOWSKY und ROSSINI,  $\beta$ -Graphit gewählt, es ist  $C_{\beta\text{-Gr.}} = C_{\text{Diamant}} - 0,22 \text{ kcal}$ . Die Verbrennungswärme von  $C_{\beta\text{-Gr.}}$  zu  $\text{CO}_2$  beträgt nach der neuen Präzisionsbestimmung von ROSSINI (236) 94,03 kcal bei 298° abs., während BICHOWSKY und ROSSINI 94,23 kcal benutzen. Es sind daher die thermochemischen Bildungswärmen von C-Verbindungen aus BICHOWSKY und ROSSINI um 0,4 kcal je C-Atom, die aus Einzelarbeiten von ROSSINI (232, 233, 234) —  $C_{\beta\text{-Gr.}}$  als Normalzustand — um 0,2 kcal je C-Atom erniedrigt worden. — Zur Umrechnung von *Verbrennungswärmen* in Bildungswärmen werden außerdem die Werte:



benutzt, die sich ebenfalls auf 298° abs. beziehen.

Die *Genauigkeitsangaben* bei den Trennungsenergien beziehen sich auf wahrscheinliche Fehler und sind in der Regel aus den Fehlergrenzen der Aktivierungsenergien abgeleitet, da diese gewöhnlich wesentlich größer sind als diejenigen der Bildungswärmen und der Wärmeinhalte der Verbindungen sowie der thermischen Werte der Elemente. Andernfalls sind auch die wahrscheinlichen Fehler dieser Größen soweit wie möglich

der Dampfdruckkurve des (flüssigen) Kohlenstoffs und leiteten hieraus eine Verdampfungswärme von  $133,5 \pm 3$  kcal im Mittel zwischen 1 und 5 Atm. bei  $4350^\circ$  abs. ab. Bei der Berechnung der wahren Temperatur des Kohlekraters nahmen KOHN und GUCKEL mit LUMMER (14) an, daß die Kohle ein grauer Strahler mit dem Absorptionsvermögen  $A = 0,548$  sei. Eine später von WARMUTH (293) ausgeführte Bestimmung des Reflexionsvermögens von Kohle zwischen Zimmertemperatur und  $1500^\circ$  C (elektrisch geheiztes Kohleband) ergab jedoch im sichtbaren Gebiet  $A = 0,972$ , unabhängig von der Temperatur. Mit diesem Wert, der also fast der schwarzen Strahlung entspricht, rechnete WARMUTH die Ergebnisse von KOHN und GUCKEL um und erhielt für die Verdampfungswärme 125,5 kcal bei  $3900^\circ$  abs. In Abb. 2 ist die von WARMUTH umgerechnete Kurve angegeben, außerdem ist die von RYSCHKEWITSCH (239) bei kleineren Drucken mit einer ähnlichen Methode erhaltene Kurve, ebenfalls nach WARMUTH umgerechnet, eingetragen<sup>1</sup>.

Daß der geradlinige Teil der Kurve von KOHN und GUCKEL — oberhalb der Normalbelastung erhalten — tatsächlich einen stationären, von den genannten Versuchsbedingungen unabhängigen Zustand darstellt, scheint nach den äußerst sorgfältigen und zahlreichen Messungen dieser Autoren sicher zu sein. Nach der Lage der Kurve in Abb. 2 ist zu schließen, daß auch hier die Abtrennung vorzugsweise zu  $C_2$ -Molekülen erfolgt<sup>2</sup>. Das  $C_2 \rightleftharpoons 2C$ -Gleichgewicht dürfte sich erst oberhalb der glühenden Oberfläche im Gasraum mehr oder weniger vollständig einstellen, wobei der Grad dieser Dissoziation und ihre Rückwirkung auf die Verhältnisse an der Oberfläche in unübersichtlicher Weise von Druck und Temperatur abhängen. — Stellt man sich auf den Standpunkt von KOHN und GUCKEL, daß es sich um die Verdampfung flüssigen Kohlenstoffs handelt — diese Ansicht gründet sich auf Arbeiten von FAJANS (73) und LUMMER (13) —, so wäre die gefundene Verdampfungswärme, um sie mit der spektroskopisch abgeleiteten  $L_0(C_2) = 167$  kcal vergleichen zu können, noch zu vermehren: 1. um das Doppelte der Schmelzwärme des Graphits, für die man im allgemeinen 8—10 kcal annimmt, 2. um die Differenz der Wärmeinhalte der kondensierten und dampfförmigen Phase, die größenordnungsmäßig + 5 kcal betragen dürfte. Es bliebe dann immer noch ein Fehlbetrag von 10—20 kcal, der auf die teilweise Dissoziation des  $C_2$  zurückgeführt werden müßte.

Nun sind die Argumente von FAJANS und LUMMER neuerdings durch STEINLE (267, 268) widerlegt worden, der vor allem auch für das bekannte im positiven Krater auftretende sog. LUMMERSche Schmelzphänomen eine andere Deutung gibt. Nach seinen an elektrisch geheizten Kohlestäben ausgeführten Schmelzversuchen liegt der Tripelpunkt des Graphits zwar bei der Temperatur des positiven Kraters unter Atmosphärendruck, aber bei einem Druck von 100 Atm. Hiernach würde also bei den Versuchen von KOHN und GUCKEL sicher kein flüssiger Kohlenstoff aufgetreten sein, und es wäre in der Wärmetönung ein Fehlbetrag von 30—40 kcal zu erklären.

<sup>1</sup> Die von WERTENSTEIN und JEDRZEJEWSKI sowie von THIEL und RITTER bei der Glühfadenmethode angegebenen (nach LUMMER berechneten) Temperaturen wurden nicht korrigiert, da WARMUTH mit einem 5 mm breiten Kohleband arbeitete. Bei der Glühstabmethode haben THIEL und RITTER ohnehin die schwarze Temperatur als die wahre angegeben, so daß hier keine Umrechnung nötig ist. MARSHALL und NORTON geben keine Einzelheiten ihrer Temperaturbestimmung an, doch ist anzunehmen (Erscheinungsjahr 1939!), daß sie die neueren Absorptionswerte benutzt haben.

<sup>2</sup> Auch bei Annahme eines bei  $3700$ — $3900^\circ$  abs. eintretenden Schmelzprozesses bleibt dieser Schluß berechtigt, da sich dadurch die theoretischen Dampfdruckkurven nur wenig verschieben.

(Sublimation zu einatomigem C-Dampf anzunehmen, wozu die von WARMUTH angegebene, korrigierte Wärmetönung von 125,5 kcal verführen könnte, ist nach Lage der Dampfdrucke in Abb. 2 nicht zulässig.) Überdies findet STEINLE (267) in der Temperatur des positiven Kraters bei Atmosphärendruck in verschiedenen Gasen (Luft; N<sub>2</sub>; Ar) bei Stromdichten über der von KOHN und GUCKEL angegebenen Normalbelastung Unterschiede von mehreren hundert Graden. Neuerdings finden FINKELNBURG und SCHLUGE (79), daß in dem von KOHN und GUCKEL angegebenen Belastungsgebiet (0,3–3 A/mm<sup>2</sup>) die Leuchtdichte und damit die schwarze Temperatur des positiven Kraters kontinuierlich mit der Belastung zunimmt. Sie nehmen daher die Verdampfungstemperatur des Kohlenstoffs erheblich über der schwarzen Temperatur 3800° abs. an. Sollten sich die Ergebnisse von STEINLE sowie von FINKELNBURG und SCHLUGE bestätigen, so wäre die Annahme eines Zweiphasengleichgewichts in den Versuchen von KOHN und GUCKEL natürlich überhaupt nicht mehr aufrecht zu erhalten. Eine endgültige Entscheidung zu treffen scheint uns aber nach dem heutigen Stand der Dinge noch verfrüht.

Während so die direkten Methoden zur Bestimmung der Sublimationswärme des Kohlenstoffs bisher versagten, ist eine wenigstens vorläufige Entscheidung durch die Ermittlung der spektroskopischen Dissoziationsenergie des CO möglich geworden. Diese steht mit L<sub>0</sub>(C) in dem Zusammenhang:

$$D_0(\text{CO}) = B_0(\text{CO}) + L_0(\text{C}) + \frac{1}{2}D_0(\text{O}_2).$$

HERZBERG hat in einer ausführlichen Arbeit (126) durch sorgfältige Prüfung der verschiedenen Möglichkeiten für die Deutung des CO-Spektrums den Wert 9,10 eV als wahrscheinlichsten für die Dissoziation des CO in die normalen Atome abgeleitet. Zu demselben Ergebnis kommen GOLDFINGER und Mitarbeiter (100, 101). Neuerdings gibt HERZBERG hierfür den Wert 9,144 eV = 210,80 kcal an [(7) S. 335].

Mit den Werten:	$B_{298}(\text{CO}) = 26,40$	[ROSSINI (236)]
	$I_{298}(\text{CO}) = 2,07$	(7/2 RT)
	$I_{298}(C_{\text{graph.}}) = 0,25$	[ROSSINI (237)]
	$\frac{1}{2}I_{298}(\text{O}_2) = 1,04$	(7/4 RT)
erhält man:	$B_0(\text{CO}) = 27,18$	
außerdem ist:	$\frac{1}{2}D_0(\text{O}_2) = 58,58$	(Tabelle 2)
also:	$L_0(\text{C}) = \underline{125,04}$	kcal
mit	$I_{298}(\text{C}) = 1,61$	(Tabelle 2)
wird	$L_{298}(\text{C}) = \underline{126,40}$	kcal.

Der HERZBERGSche Wert für D<sub>0</sub>(CO) wird außer von den bereits erwähnten Arbeiten noch gestützt durch HARTECK, GROTH und FALTINGS (119, 74), die aus photochemischen Ergebnissen im Ultraviolett D(CO) zwischen 193 und 219 kcal eingabeln<sup>1</sup>, durch HENKIN und BURTON (125), die

<sup>1</sup> Hierdurch wird vor allem der heute noch von verschiedenen Autoren angenommene spektroskopische Wert D<sub>0</sub>(CO) = 11,054 eV = 255 kcal ausgeschlossen.

mit  $L_0(\text{C}) = 125$  kcal die Energieniveaus des  $\text{C}_2\text{H}_2$  und des  $\text{CH}$  in Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren darstellen können, sowie durch NICOLET (183), der aus astrophysikalischen Überlegungen folgert, daß nur der Wert  $D_0 = 9,1$  eV mit den theoretischen und experimentellen Ergebnissen über die Zusammensetzung der Sternatmosphären in Übereinstimmung zu bringen sei. — Andererseits hält HERZBERG (7) den von SCHMID und GERÖ (244) ebenfalls aus dem Spektrum des  $\text{CO}$  abgeleiteten Wert  $D_0(\text{CO}) = 6,921$  eV = 159,5 kcal für noch nicht völlig abgeschlossen. Die hieraus folgende Sublimationswärme  $L_0(\text{C}) = 73,5$  kcal ist aber so klein, daß diese Autoren annehmen, die C-Atome befänden sich im Augenblick der Verdampfung nicht im Grundzustand  $^3\text{P}$ , sondern im vierwertigen  $^5\text{S}$ -Zustand, für dessen Anregungsenergie sie 4,17 eV einsetzen, wodurch sie  $L_0[\text{C}(^5\text{S})] = 170$  kcal erhalten; einen Wert, den sie mit der von MARSHALL und NORTON gefundenen Sublimationswärme (vgl. S. 13) identifizieren. Diese Annahme steht jedoch nach HERZBERG (126) in Widerspruch zu modernen valenztheoretischen Anschauungen; wir schließen daher die Werte von SCHMID und GERÖ aus.

Eine dritte Möglichkeit zur Festlegung der Sublimationswärme des Kohlenstoffs, die allerdings bisher noch zu keinem definitiven Ergebnis führt, geht über die Dissoziationsenergie des Cyanradikals  $\text{CN}$ :

$$\begin{array}{ll}
 \text{(I)} & C_{(f; gr)} + \frac{1}{2} N_2 = \frac{1}{2} C_2 N_2 - 36,4 \pm 0,1 \\
 \text{(II)} & \frac{1}{2} C_2 N_2 = \text{CN} - X \\
 \text{(III)} & \text{CN} = C_{(g)} + N - 138 \pm 12 \\
 & N = \frac{1}{2} N_2 + 85,1 \quad \text{(Tabelle 2)} \\
 \hline
 & C_{(f; gr)} = C_{(g)} - 89 - X \pm 12 \text{ kcal}
 \end{array}$$

Die Bildungswärme des Dicyans (I) folgt aus der von v. WARTENBERG und SCHÜTZA (295) gemessenen Verbrennungswärme ( $261,3 \pm 0,2$  kcal)<sup>1</sup> zu  $B_{298}(\text{C}_2\text{N}_2) = -73,2 \pm 0,2$  kcal, woraus  $B_0(\text{C}_2\text{N}_2) = -72,8 \pm 0,2$  kcal<sup>2</sup>. Die Dissoziationsenergie des Cyanradikals (III) läßt sich durch eine BIRGE-SPONER-Extrapolation der beobachteten Schwingungsniveaus des Grundzustandes lediglich zwischen die Grenzen  $D_0(\text{CN}) = 6 \pm 0,5$  eV =  $138 \pm 12$  kcal eingabeln [HERZBERG (126), WHITE (300)]. Für die Dissoziationswärme  $\text{C}_2\text{N}_2 \rightarrow 2\text{CN}$  (II) existieren zwei weit auseinanderfallende Werte. KISTIAKOWSKY und GERSHINOWITZ (149) erhalten aus der Abhängigkeit der Intensität der Absorptionsbanden der bei 1400 bis 1500° abs. aus  $\text{C}_2\text{N}_2$  thermisch gebildeten  $\text{CN}$ -Moleküle vom  $\text{C}_2\text{N}_2$ -Druck und von der Temperatur:  $D(\text{NC}\dots\text{CN}) = 77 \pm 4$ , woraus  $D_0(\text{NC}\dots\text{CN}) = 78,3 \pm 4$  kcal. WHITE ermittelt zunächst (299) experimentell eine Beziehung zwischen der Intensität des Absorptionsspektrums des  $\text{CN}$  und

<sup>1</sup> Dieser Wert schließt sich den älteren Bestimmungen von BERTHELOT und THOMSEN gut an und ist wesentlich wahrscheinlicher als die von MCMORIS und BADGER (164) gefundene Verbrennungswärme von  $251,4 \pm 1,2$  kcal [vgl. STEVENSON (269)].

<sup>2</sup>  $I_{298}(\text{C}_2\text{N}_2) = 3,03$  kcal, STEVENSON (269).

dem CN-Partialdruck bei  $300^\circ$  abs. (genauer dem oberen Grenzwert des CN-Partialdrucks) und wendet diese dann zur Bestimmung der Konzentration der bei  $1515^\circ$  abs. aus  $C_2N_2$  thermisch gebildeten CN-Moleküle an (300). Aus der so bei einer Temperatur bestimmten Gleichgewichtskonstanten bzw. freien Energie der  $C_2N_2$ -Dissoziation berechnet er mit Hilfe der Normalentropien die Wärmetönung zu  $\geq 136,8 \pm 1,5$  kcal und gibt als wahrscheinlichsten Wert  $D_0(NC \dots CN) = 146 \pm 4$  kcal an, also fast doppelt soviel wie KISTIAKOWSKY und GERSHINOWITZ. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Werten dürfte kaum ohne eine Neubestimmung möglich sein; denn einerseits zeigt WHITE, daß bei dem von KISTIAKOWSKY und GERSHINOWITZ benutzten Verfahren kleine Irrtümer in der Absorptionsintensität großen Einfluß auf die errechnete Wärmetönung haben, andererseits ist WHITE bei der Durchführung seines Verfahrens gezwungen, eine Reihe schlecht kontrollierbarer Annahmen zu machen.

Nimmt man den Wert von KISTIAKOWSKY und GERSHINOWITZ  $D_0(NC \dots CN) = 2X = 78$  kcal, so erhält man aus der oben abgeleiteten Gleichung:

$$C_{(f; gr)} = C_g - 128 \pm 12 \text{ kcal};$$

nimmt man jedoch  $2X = 146$  kcal, so wird

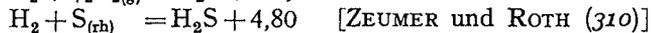
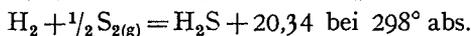
$$C_{(f; gr)} = C_g - 162 \pm 12 \text{ kcal}.$$

Aus den angegebenen Gründen ist dieser Weg zur Festlegung der Sublimationswärme des Kohlenstoffs zur Zeit noch nicht beweiskräftig. Es bleiben somit nach wie vor die HERZBERG'schen Werte für  $D_0(CO)$  und  $L_0(C)$  die wahrscheinlichsten. Als vollkommen sicher können diese Werte allerdings heute noch nicht gelten.

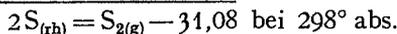
Es sind daher die atomaren Bildungswärmen und die Trennungsenergien, in die der Wert der Sublimationswärme des Kohlenstoffs eingeht, mit einem \* bezeichnet worden.

Ist der endgültige Wert von  $L_0(C) 125,0 + a$  kcal, so erhöhen sich die so gekennzeichneten atomaren Bildungswärmen eines Moleküls, das n C-Atome enthält, um  $n \cdot a$  kcal und in entsprechender Weise die daraus abgeleiteten Trennungsenergien. Trennungsenergien von Kohlenstoffverbindungen, die nicht durch ein \* gekennzeichnet sind, sind vom Wert der Sublimationswärme des Kohlenstoffs unabhängig.

b) Schwefel. Für die Sublimationswärme des festen, rhombischen Schwefels zu zweiatomigem Dampf geben BICHOWSKY und ROSSINI (1) aus älteren Berechnungen über das Schwefelwasserstoffgleichgewicht den Wert 29,2 kcal an. Neuerdings erhält GORDON (105), gestützt auf die Berechnungen dieses Gleichgewichtes von CROSS (62) nach den von LEWIS und RANDALL (12) zusammengestellten experimentellen Ergebnissen:



und damit:



Auf einem zweiten Wege — über das von POLLITZER (213) gemessene Gleichgewicht  $2\text{HJ} + \text{S}_{(\text{rh})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 2\text{J}(\text{f})$  — erhält GORDON hierfür unter Annahme der Gültigkeit des NERNSTschen Wärmesatzes für rhombischen Schwefel 31,70 kcal. KELLEY (10) gibt 29,70 kcal an. Es erscheint somit der Wert

$$L_{298}(\text{S}_2) = 31,0 \pm 1 \text{ kcal gesichert.}$$

Mit  $2 I_{298}(\text{S}_{\text{rh}}) = 2,12$  (LANDOLT-BÖRNSTEIN, II. Erg.-Bd.)

und  $I_{298}(\text{S}_2) = 2,07$  (7/2 RT)

wird auch  $L_0(\text{S}_2) = 31,0 \pm 1 \text{ kcal.}$

Die Dissoziationsenergie  $D_0(\text{S}_2)$  wurde bisher allgemein nach der spektroskopischen Bestimmung von CHRISTY und NAUDÉ (57) zu 4,45 eV = 102,5 kcal angenommen [vgl. z. B. MONTGOMERY und KASSEL (174)]. HERZBERG (7) leitet dagegen aus dem von OLSSON (191, 192) neu aufgenommenen  $\text{S}_2$ -Bandenspektrum  $D_0(\text{S}_2) \leq 83$  kcal ab. In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben HERZBERG und MUNDIE (128) das  $\text{S}_2$ -Spektrum erneut aufgenommen und eingehend diskutiert. Sie erhalten aus einer Prädissoziationsgrenze ebenfalls  $D_0(\text{S}_2) \leq 83$  kcal und geben gleichzeitig als obere Grenze der Überschußenergie 0,4 eV  $\approx 10$  kcal an, so daß

$$D_0(\text{S}_2) = 78 \pm 5 \text{ kcal}$$

den zur Zeit sichersten Wert darstellt. Mit  $I_{298}(\text{S}_2) \approx 2,0$  und  $I_{298}(\text{S}) \approx 1,5$  wird:  $D_{298}(\text{S}_2) = 79 \pm 5$  kcal.

c) Phosphor. Die Sublimationswärme des gelben Phosphors zu  $\text{P}_4$ -Dampf ist ziemlich sicher  $L_{298}(\text{P}_4) = 13$  kcal [BICHOWSKY und ROSSINI (1), KELLEY (10)]. Die Dissoziationsenergie des  $\text{P}_2$  beträgt:  $D_0(\text{P}_2) = 116,0$  kcal [HERZBERG (7)] und, mit  $I_{\text{T}}(\text{P}_2) = 7/2 \text{ RT}$ ;  $I_{\text{T}}(\text{P}) = 5/2 \text{ RT}$ :  $D_{298}(\text{P}_2) = 116,9$  kcal. Betreffs des  $\text{P}_4$  stellten sowohl PREUNER und

Tabelle 2. Wärme-

Normalzustand	$D_0(\text{X}_2)$	$L_0(\text{X}_2)$	$I_{298}(\text{X}_2)$	$I_{298}(\text{X})$
$\text{H}_2$ . . . . .	103,22	—	2,02	1,48
$\text{D}_2$ . . . . .	105,02	—	2,05	1,48
$\text{C}(\text{f})$ ( $\beta$ -Graphit) .	83,0	166,92*	2,07	1,61
$\text{O}_2$ . . . . .	117,16	—	2,07	1,62
$\text{S}_8(\text{f})$ (rhomb.) .	$78 \pm 5$	$31,0 \pm 1$	2,07	1,59
$\text{N}_2$ . . . . .	170,22	—	2,07	1,48
$\text{P}_4(\text{f})$ (gelb) . . .	116,03	$29 \pm 3$	2,07	1,48
$\text{F}_2$ . . . . .	$63,3 \pm 3$	—	2,07	1,56
$\text{Cl}_2$ . . . . .	57,19	—	2,19	1,50
$\text{Br}_2(\text{fl})$ . . . . .	45,44	8,31	2,32	1,48
$\text{J}_2(\text{f})$ . . . . .	35,55	14,05	2,41	1,48

$D_{\text{T}}$  = Dissoziationswärme;  $I_{\text{T}}$  = Wärmeinhalt; } in kcal bei  $\text{T}^\circ$  abs. und  
 $L_{\text{T}}$  = Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme } 1 Atm.

BROCKMÖLLER (215) als auch STOCK, GIBSON und STAMM (271) durch Dampfdichtemessungen fest, daß es bei 800° C und 1 Atm. merklich zu dissoziieren beginnt. PREUNER und BROCKMÖLLER nahmen im Intervall 800—1200° C beide Stufen:  $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$ ;  $P_2 \rightleftharpoons 2P$  gleichzeitig an, für die sie Dissoziationswärmen von 31,5 bzw. 45,5 kcal ableiteten. STOCK, GIBSON und STAMM dagegen rechneten in demselben Temperaturintervall nur mit der ersten Dissoziationsstufe — was durch die Berechnung des  $P_2 \rightleftharpoons 2P$ -Gleichgewichts durch ZEISE (308) später als zutreffend gefunden wurde — und erhielten hierfür als Wärmetönung zwischen 800 und 900° C im Mittel 52,2 kcal. Nach diesen Ergebnissen dürfte ein Wert von  $45 \pm 6$  kcal bei 25° C sicher sein. Man hat also:

$$4P_{(f)} = P_{4(g)} - 13$$

$$P_4 = 2P_2 - 45 \pm 6$$

$$2P_{(f)} = P_{2(g)} - 29 \pm 3 \text{ kcal bei } 298^\circ \text{ abs.}$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $L(P_2)$  zwischen 298 und 0° abs. wird ähnlich wie beim Schwefel praktisch Null sein, so daß  $L_0(P) = 72,5 \pm 1,5$  kcal.

d) **Brom und Jod.** Als Verdampfungs- bzw. Sublimationswärmen wurden die von KELLEY (10) angegebenen benutzt; die Dissoziationsenergien stammen von HERZBERG (7). Die Tabelle 315 B des LANDOLT-BÖRNSTEIN, II. Erg.-Bd., lieferte die Wärmeinhalte der kondensierten Normalzustände bei 298° abs.; die Wärmeinhalte der Gase wurden mit  $\Theta_S(\text{Br}_2) = 461^\circ$ ;  $\Theta_S(\text{J}_2) = 305^\circ$  berechnet; für die gasförmigen Atome wurde  $I = 5/2 RT$  gesetzt. Die numerischen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

## 2. Dissoziationswärmen

### von im Normalzustand gasförmigen Elementen.

Als Dissoziationsenergien bei 0° abs. wurden die von HERZBERG (7) angegebenen benutzt. Nur im Falle des Fluors wurde eine neuere theoretische Arbeit von MURPHY und VANCE (180) berücksichtigt, die nach

werte der Elemente.

$I_{298}(X_{\text{kond.}})$	$D_{298}(X_2)$	$L_{298}(X_2)$	$1/2(L_0 + D_0)(X_2)$	$1/2(L_{298} + D_{298})(X_2)$
—	104,16	—	51,61	52,08
—	105,93	—	52,51	52,96
0,25	84,2	168,60*	125,04*	126,40*
—	118,33	—	58,58	59,17
1,06	$79 \pm 5$	$31,0 \pm 1$	$54,5 \pm 2,5$	$55 \pm 2,5$
—	171,11	—	85,11	85,55
—	116,92	$29 \pm 3$	$72,5 \pm 1,5$	$73,0 \pm 1,5$
—	$64,3 \pm 3$	—	$31,7 \pm 1,5$	$32,2 \pm 1,5$
—	58,00	—	28,60	29,00
2,95	46,08	7,68	26,88	26,88
1,58	36,10	14,88	24,80	25,49

ausführlicher Diskussion der verschiedenen Ergebnisse  $D_0(F_2) = 63,3$  kcal — gegenüber HERZBERG 64,5 — annehmen, und die Fehlergrenze zu  $\pm 3$  kcal abschätzen. Die Wärmehalte der zweiatomigen Gase wurden gleich  $7/2 RT$  gesetzt, mit Ausnahme des Wasserstoffs, wo der von ROSSINI (237) angegebene Wert genommen, und des Chlors, das mit  $\Theta_S = 801^\circ$  berechnet wurde. Die Wärmehalte der einatomigen Gase wurden gleich  $5/2 RT$  gesetzt, mit Ausnahme des O, F und Cl, bei denen der Elektronenanteil berücksichtigt wurde.

Die numerischen Werte sind, mit allen anderen in diesem Abschnitt abgeleiteten, in Tabelle 2 zusammengestellt.

## A. Organische Verbindungen.

### I. Aliphatische Kohlenwasserstoffe.

#### 1. Methan.

$$D_0(CH_4) = 347,5 \text{ kcal [B}_0\text{-Wert von ROSSINI (232)].}$$

Das Methan hat als der einfachste Kohlenwasserstoff bisher in der Reaktionskinetik das größte Interesse beansprucht. Trotzdem bestehen über die Abtrennenergie der verschiedenen H-Atome bei stufenweiser Dissoziation weit auseinandergelungene Meinungen. Es soll nun an Hand des vorliegenden Materials im folgenden gezeigt werden, zwischen welchen Grenzen man diese Trennungsenergien heute mit Sicherheit eingabeln kann. Wir beginnen mit der Abtrennenergie des ersten H-Atoms und ziehen zu ihrer Bestimmung die Aktivierungsenergien der Reaktion  $CH_3 + H_2 = CH_4 + H$  und ihrer Gegenreaktion heran.

a) **Das Methylradikal.**  $\alpha$ ) Die Reaktion  $CH_3 + H_2 = CH_4 + H$  (I). Die von den verschiedenen Autoren erhaltenen Aktivierungsenergien dieser Reaktion sind unter Angabe der Methode und der Versuchstemperaturen in Tabelle 3a zusammengestellt. Zu den einzelnen Ergebnissen ist folgendes zu bemerken:

Die Methode der verdünnten Flammen von v. HARTEL und POLANYI (122):  $CH_3X + Na = CH_3 + NaX$  mit  $X = Br$ ; J im Wasserstoffstrom, gefolgt von (I), liefert zwar für die Temperaturabhängigkeit des  $H_2$ -Verbrauches und die daraus abgeleitete Aktivierungsenergie verhältnismäßig genaue Werte; diese AE darf jedoch nur dann mit der AE von (I) gleichgesetzt werden, wenn die Änderung der (stationären)  $CH_3$ -Konzentration mit der Temperatur allein auf dem Ablauf von (I) beruht. Aus diesem Grunde verwenden v. HARTEL und POLANYI für ihre weiteren Rechnungen nicht den Mittelwert der direkt gefundenen AE:  $6,5 \pm 1,5$  kcal, sondern die obere Grenze von 8 kcal. Da keine Analyse der Endprodukte (z. B. betreffs der Äthanbildung) vorliegt, läßt sich aus diesen Versuchen nicht entscheiden, ob die wahre AE von (I) nicht vielleicht noch 1—2 kcal höher liegt (vgl. hierzu S. 24, insbesondere Fußnote 1).

PATAT (196) bestimmt mit Hilfe der Parawasserstoffmethode die stationäre H-Atomkonzentration bei der photochemischen Zersetzung von Acetaldehyd zwischen 293 und 690° abs. Hieraus erhält er unter gewissen Voraussetzungen — Mechanismus des Aldehydzerfalls, Wand-einfluß, AE der  $\text{CH}_3$ -Rekombination zu  $\text{C}_2\text{H}_6$  — für Reaktion (I) bei 20° C  $\text{AE} \leq 9$  kcal und einen sterischen Faktor von  $\alpha = 10^{-4}$ . Dieser äußerst kleine Wert für  $\alpha$  ist bei so einfachen Molekülen wie  $\text{CH}_3$  und  $\text{H}_2$  nicht ohne weiteres einleuchtend. Nimmt man, wie auch sonst bei Reaktionen dieser Art üblich,  $\alpha = 0,1$ , so ergibt sich bei 20° C:  $\text{AE} \leq 13$ , während PATAT selbst mit  $\alpha = 1$  bei 350° C  $\text{AE} \leq 20$  kcal berechnet. Wegen der oben erwähnten Voraussetzungen — insbesondere ist der photochemische Acetaldehydzerfall auch heute noch nicht vollständig geklärt (vgl. S. 57) — können diese Verhältnisse hier nicht klargestellt werden. Jedenfalls sind diese Ergebnisse für die AE von (I) nicht als ausschlaggebend zu bewerten.

Die von PATAT (196) sowie von STEACIE (262) aus den Versuchen von PANETH und Mitarbeitern (193) berechnete AE von  $\sim 15$  kcal kann nur als größenordnungsmäßig angesehen werden.

Die genauesten Bestimmungen der AE von (I) wurden von TAYLOR und Mitarbeitern teils mit leichtem, teils mit schwerem Wasserstoff ausgeführt. Wie einer Zusammenstellung von GEIB (95) zu entnehmen ist, läßt sich zwischen den Unterschieden der Nullpunktenergie und der Aktivierungsenergie isotoper Reaktionspartner heute noch kein eindeutiger Zusammenhang feststellen. Andererseits sind, wie weiter unten noch gezeigt werden wird, die Fehlergrenzen der hier ermittelten Trennungsenergien noch größer als die bei leichtem und schwerem Wasserstoff bzw. Methan zu erwartenden Unterschiede in den Trennungsenergien. Aus diesen Gründen werden hier die mit schwerem Wasserstoff erhaltenen Aktivierungsenergien denen mit leichtem Wasserstoff gleichgesetzt.

MORIKAWA, BENEDICT und TAYLOR (176) untersuchen die mit Hg-Dampf sensibilisierte Reaktion zwischen  $\text{CH}_4$  und  $\text{D}_2$  von 100—500° C, TRENNER, MORIKAWA und TAYLOR (288) die Umsetzung von — nach der WOOD-BONHOEFFER-Methode durch elektrische Entladung erzeugten — D-Atomen mit Methan, Äthan und höheren Kohlenwasserstoffen zwischen 28 und 210° C. Ein strenges Reaktionsschema kann in beiden Fällen nicht angegeben werden; der Anteil und die AE der einzelnen Elementarreaktionen werden aus der Art der Austausch-Endprodukte und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und den Ausgangskonzentrationen sowie aus der Quantenausbeute ermittelt. Der Einfluß der zum Teil zahlreichen Neben- und Folgereaktionen auf eine bestimmte, herausgegriffene Elementarreaktion kann daher nur näherungsweise berücksichtigt werden. Es ergibt sich, daß Reaktion (I) oberhalb etwa 165° C mit merklicher Geschwindigkeit und einer AE von 11 kcal ( $\alpha = 0,1$ ) verläuft. Diesem Wert muß man trotz der umfangreichen und sorgfältigen Experimente aus den angegebenen Gründen einen mittleren Fehler von  $\pm 3$  kcal beilegen.

Tabelle 3a. Aktivierungsenergien der Reaktion  $\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$ .

Autoren	Methode	Temperaturen °C	Sterischer Faktor $\alpha$	AE kcal/Mol	Bemerkungen	Jahr
V. HARTEL u. POLANYI (122)	Verdünte Flammen	307—432	—	8	Gemessen $6,5 \pm 1,5$	1931
PATAT (196)	Photochemischer Acetaldehydzerfall; Parawasserstoffmethode	20—413	$10^{-4}$	$\leq 9$	Mit $\alpha = 0,1$ bei $20^\circ \text{C}$ $\text{AE} \leq 13 \text{ kcal}$	1936
PANETH, HOFEDITZ u. WUNSCH (193), PATAT (196), STEACIE (262)	$\text{CH}_3$ -Radikale aus $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ im $\text{H}_2$ -Strom	20 und 350	—	$\sim 15$	Abgeschätzt von PATAT und von STEACIE	1935 1936 1938
MORIKAWA, BENEDICT u. TAYLOR (176)	Hg-sensibilisiert $\text{CH}_4 + \text{D}_2$	98—488	0,1	$11 \pm 3^1$	Temperaturintervall der Reaktion $\text{CH}_3 + \text{D}_2 = \text{CH}_3\text{D} + \text{D}$ etwa $250\text{—}400^\circ \text{C}$	1937
TRENNER, MORIKAWA u. TAYLOR (288)	Elektrische Entladung $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{D}$	165	0,1	$11,1 \pm 3^1$	---	1937
TAYLOR u. ROSENBLUM (280)	Photochemischer Acetonzerfall in Gegenwart von $\text{H}_2$	160—300	—	$11 \pm 2$	---	1938
CUNNINGHAM u. TAYLOR (64)	Photochemischer Zerfall von $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ in Gegenwart von $\text{H}_2$	160—300	—	$6,6\text{—}8,1$	Wahrscheinlichster Wert $9 \pm 2$	1938
SMITH u. TAYLOR (256)	Photochemischer Zerfall von $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ in Gegenwart von $\text{D}_2$	93—266	—	8,1	Unter Voraussetzung, daß für $2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ $\text{AE} = 0$	1939

Wahrscheinlichster Wert:  $10 \pm 1,5 \text{ kcal}$ <sup>1</sup> Fehlergrenze vom Verfasser geschätzt.

Tabelle 3b. Aktivierungsenergien der Reaktion  $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ .

Autoren	Methode	Temperaturen °C	Störischer Faktor $\alpha$	AE kcal/Mol	Bemerkungen	Jahr
BONHOEFFER u. HARTECK (44), v. HARTEL u. POLANYI (122)	Elektrische Entladung $\text{CH}_4 + \text{D}$	Zimmer- temperatur	—	> 5	Abgeschätzt von v. HARTEL u. POLANYI	1928 1931
GEIB u. HARTECK (96)	Wie oben	183	0,1	> 17	—	1934
GEIB u. STEACIE (97)	Wie oben	100	0,1	> 11	—	1935
FARKAS (75), GEIB (95), STEACIE (262)	Thermischer Aus- tausch $\text{CH}_4 + \text{D}_2$	730	—	10—12	Vorläufige Versuche, AE abgeschätzt von GEIB und von STEACIE	1936 1938
FARKAS u. MELVILLE (76)	Hg-sensibilisiert $\text{CH}_4 + \text{D}_2$	190—610	—	$13 \pm 1$	—	1936
STEACIE u. PHILLIPS (266)	Wie oben	23	0,1	11,7	—	1936
STEACIE (260)	Elektrische Ent- ladung $\text{CH}_4 + \text{D}$	250—500	0,1	$12,9 \pm 2$	—	1937
MORIKAWA, BENDICT u. TAYLOR (176)	Hg-sensibilisiert $\text{CH}_4 + \text{D}_2$	98—488	0,1	$15 \pm 3^1$	Temperaturintervall der Reaktion $\text{CH}_4 + \text{D} = \text{CH}_3 + \text{HD}$ etwa 400—500° C	1937
TRENNER, MORIKAWA u. TAYLOR (288)	Elektrische Ent- ladung $\text{CH}_4 + \text{D}$	310	—	15,6	Vergleich mit der Ge- schwindigkeit des Aus- tauschs $\text{H} + \text{D}_2 = \text{HD} + \text{D}$ Stoßzahlberechnung	1937

Wahrscheinlichster Wert  $13,5 \pm 2$ 

1 Fehlergrenze vom Verfasser geschätzt.

Um diesen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der AE von (I) aus dem Wege zu gehen, untersucht TAYLOR die Reaktionen von  $\text{CH}_3$ -Radikalen mit  $\text{H}_2$  direkt, indem er die  $\text{CH}_3$ -Radikale photochemisch aus Aceton [TAYLOR und ROSENBLUM (280)] und aus Dimethylquecksilber [CUNNINGHAM und TAYLOR (64)] in Abwesenheit und in Gegenwart von  $\text{H}_2$  erzeugt. Es tritt jedoch in beiden Fällen störende Äthanbildung auf<sup>1</sup>, deren unbekannter Mechanismus — Rekombination an der Wand oder durch Zweier- oder Dreierstöße im Gasraum — und Aktivierungsenergie eine nicht auszuschaltende Unsicherheit in die Bestimmung der AE von (I) hineinragen. Aus der Temperaturabhängigkeit des  $\text{H}_2$ -Verbrauches sowie der  $\text{CH}_4$ - und  $\text{C}_2\text{H}_6$ -Bildung erhalten TAYLOR und ROSENBLUM für (I):  $\text{AE} = 11 \pm 2$  kcal, während CUNNINGHAM und TAYLOR in ähnlicher Weise 6,6 bzw. 8,1 kcal ableiten, wobei dem höheren Wert das größere Gewicht zukommt. Nach Vergleich mit den von v. HARTEL und POLANYI erhaltenen Werten geben CUNNINGHAM und TAYLOR  $\text{AE} = 9 \pm 2$  kcal als wahrscheinlichsten Wert an.

Im Rahmen einer größeren Untersuchung über  $\text{CH}_3$ -Radikale studieren SMITH und TAYLOR (256) schließlich noch die photochemische Umsetzung von Dimethylquecksilber mit Deuterium bei 93, 191 und 266° C. Sie stellen hierfür ein vollständiges Reaktionsschema auf, das der gleichzeitigen Äthanbildung, der Abhängigkeit von der Lichtintensität und anderen experimentellen Feststellungen Rechnung trägt. Danach wird die AE der Reaktion (I) gleich der experimentell erhaltenen AE der Methanbildungsgeschwindigkeit, vermehrt um die Hälfte der AE der Äthanbildung:  $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  (das Reaktionsschema verlangt hierfür Zweierstoßreaktion). Die letztere AE setzen die Autoren gleich Null und erhalten so  $\text{AE}(\text{I}) = 8,1$  kcal<sup>2</sup>. Da jedoch für die Methylrekombination eine wenn auch kleine AE von etwa  $4 \pm 2$  kcal zu erwarten ist [vgl. THEILE (284)], wird diese Aktivierungsenergie hierdurch auf etwa 10 kcal erhöht. Aus diesem Grunde können wir uns bei der Wahl des wahrscheinlichsten Wertes für  $\text{AE}(\text{I})$  nicht ganz der Schätzung von CUNNINGHAM und TAYLOR ( $9 \pm 2$  kcal) anschließen, sondern nehmen hierfür den Wert:  $\text{AE}(\text{I}) = 10 \pm 1,5$  kcal.

$\beta$ ) Die Reaktion  $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$  (II). Auch bei dieser Reaktion machen wir in den Aktivierungsenergien keinen Unterschied zwischen  $\text{CH}_4 + \text{H}$  und  $\text{CH}_4 + \text{D}$ . In bezug auf den Mechanismus der letzteren Umsetzung sind die Meinungen geteilt. In einer neueren, zusammenfassenden Darstellung nimmt STEACIE (262) hierfür in allen untersuchten

<sup>1</sup> Hierdurch wird die stationäre  $\text{CH}_3$ -Konzentration stärker temperaturabhängig als bei alleinigem Verlauf von (I), die AE von (I) wird daher zu klein gefunden.

<sup>2</sup> Diese AE gilt für die Reaktion  $\text{CH}_3 + \text{D}_2 = \text{CH}_3\text{D} + \text{H}$ . SMITH und TAYLOR subtrahieren hiervon die Differenz der Nullpunktsenergien von  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  und erhalten so 6,34 kcal für Reaktion (I). Dieses Verfahren ist jedoch, wie die erwähnte Zusammenstellung bei GEIB (95) zeigt, experimentell nicht begründet, so daß wir die 8 kcal auch für Reaktion (I) als gültig ansehen.

Fällen direkten Austausch:  $\text{CH}_4 + \text{D} = \text{CH}_3\text{D} + \text{H}$  an; GEIB dagegen hält in der gleichzeitig erschienenen Übersicht (95) den primären Abbau des Methans



mit Folgereaktionen:  $\text{CH}_3 + \text{D} = \text{CH}_3\text{D}$  und (oder)  $\text{CH}_3 + \text{D}_2 = \text{CH}_3\text{D} + \text{D}$  für wahrscheinlicher. Experimentell konnte von den beiden Möglichkeiten noch keine mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Vom *theoretischen* Standpunkt ist jedoch der direkte Austausch, d. h. primäre Herstellung einer Bindung der D-Partikel mit dem C-Atom, wegen der guten Abschirmung dieses Zentralatoms im  $\text{CH}_4$  sehr unwahrscheinlich. Es müßten zu diesem Zweck die Valenzwinkel dreier C-H-Bindungen stark deformiert werden, damit das vierte H-Atom — in Antipodenstellung zu dem heranfliegenden — abgestoßen werden könnte. Unter Annahme einer Deformierung dieser drei Valenzwinkel von  $109^\circ$  zu  $90^\circ$ , also bis zur Lage der drei C-H-Bindungen in einer Ebene, berechnen RICE und TELLER (226) aus der betreffenden Normalfrequenz des Methans eine größenordnungsmäßige AE von 40 kcal. Die quantenmechanische Berechnung des aktivierten Übergangszustandes dieser Reaktion, durchgeführt von GORIN, KAUFMANN, WALTER und EYRING (110), liefert für die AE 37 kcal. Ein ähnlicher Fall liegt nach RICE und TELLER sowie nach EYRING und Mitarbeitern bei der Reaktion  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \text{CH}_3$  vor, für die eine AE von ähnlicher Größenordnung wahrscheinlich ist und auf die wir später zurückkommen werden. Wir nehmen daher mit GEIB primären Abbau des Methans nach Reaktion II an, müssen hierbei jedoch im Auge behalten, daß durch die sich anschließenden Folgereaktionen eine schlecht kontrollierbare Unsicherheit in die Bestimmung von AE(II) hineingebracht wird.

Die drei ersten, in Tabelle 3 b verzeichneten Untersuchungen geben nur obere Grenzwerte für die AE an, da kein Umsatz festgestellt werden konnte. Der von GEIB und HARTECK (96) gefundene Wert  $>17$  kcal liegt jedoch zu hoch [GEIB (93)], da bei  $183^\circ\text{C}$  wegen der bereits nach  $\text{CH}_3 + \text{H}_2$  erfolgenden Rückbildung von Methan eine langsame Umsetzung nicht ausgeschlossen ist.

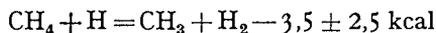
FARKAS und MELVILLE (76) verfolgen die Hg-sensibilisierte Reaktion von  $\text{CH}_4 + \text{D}_2$  zwischen  $190$  und  $610^\circ\text{C}$  mit der Parawasserstoffmethode. Sie nehmen direkten Austausch an und leiten hierfür aus der Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeiten der Austausch- und der Umwandlungsreaktion eine AE von  $13 \pm 1$  kcal ab, deren Wert jedoch vom speziellen Austauschmechanismus unabhängig ist. Da die Endprodukte nicht auf ihren D-Gehalt analysiert wurden, kann hier nicht entschieden werden, welcher Anteil der Umsetzung über  $\text{CH}_4 + \text{Hg}(^3\text{P}_0) = \text{Hg} + \text{CH}_3 + \text{H}$  und Folgereaktionen verlief (vgl. S. 27). STEACIE und PHILLIPS (266) messen dem Hg-sensibilisierten Umsatz von  $\text{CH}_4 + \text{D}_2$  bei  $23^\circ\text{C}$  und Belichtungszeiten bis zu 160 Stunden (!). Die AE wird

aus der berechneten D-Atomkonzentration<sup>1</sup> mit  $\alpha=0,1$  abgeleitet. Es ist auch hier wahrscheinlich, daß dieser Umsatz wenigstens zum Teil über  $\text{Hg}(^3\text{P}_0) + \text{CH}_4 = \text{Hg} + \text{CH}_3 + \text{H}$  (s. unten) und  $\text{CH}_3 + \text{D} = \text{CH}_3\text{D}$  erfolgte. In einer späteren Arbeit (260) erhält STEACIE bei der Erzeugung der D-Atome durch elektrische Entladung  $\text{AE} = 12,9 \pm 2$  kcal in guter Übereinstimmung zwischen Temperaturkoeffizient (250—500° C) und Stoßzahlberechnung.

MORIKAWA, BENEDICT und TAYLOR (176) (vgl. S. 21) erhalten für Reaktion (II'), die sie oberhalb etwa 400° C als geschwindigkeitsbestimmend annehmen,  $\text{AE} = 15$  kcal. TRENNER, MORIKAWA und TAYLOR (288) (vgl. S. 21) stellen bis 208° C überhaupt keinen, bei 310° einen 10%igen Austausch zwischen  $\text{CH}_4$  und D-Atomen fest. Der Vergleich mit der ebenfalls gemessenen Geschwindigkeit des Austauschs  $\text{H} + \text{D}_2$  liefert für die  $\text{AE}$  15,6 kcal; die Stoßzahlberechnung ergibt unter Abschätzung der D-Atomkonzentration und mit  $\alpha=0,1$   $\text{AE} = 18$  kcal. Dem kleineren Wert geben die Autoren das größere Gewicht.

Die Übersicht über die Ergebnisse (Tabelle 3 b) führt zu einem wahrscheinlichsten Wert von  $\text{AE}(\text{II}) = 13,5 \pm 2$  kcal.

$\gamma$ ) Die Abtrennenergie des ersten H-Atoms. Die in den vorangegangenen Abschnitten ermittelten Aktivierungsenergien liefern:



bei 0° abs. Dies gibt mit  $\text{D}_0(\text{H}_2)$  aus Tabelle 2 einen Wert von:

$$\text{D}_0(\text{CH}_3 \dots \text{H}) = 106,5 \pm 2,5 \text{ kcal}$$

und

$$\text{D}_0(\text{CH}_3) = 241,0^* \pm 2,5 \text{ kcal.}$$

V. HARTEL und POLANYI (122) erhalten für  $\text{D}_0(\text{CH}_3 \dots \text{H})$  mit  $\text{AE}(\text{I}) = 8$ ;  $\text{AE}(\text{II}) = 5$  und  $\text{D}(\text{H}_2) = 101$  kcal einen Minimalwert von 98 kcal, und schließen aus der Geschwindigkeit der Reaktion  $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$  auf einen Höchstwert von 110 kcal.

MORIKAWA, BENEDICT und TAYLOR (176) berechnen mit  $\text{AE}(\text{I}) = 11,1$  und  $\text{AE}(\text{II}) = 15,6$ :  $\text{D}_0(\text{CH}_3 \dots \text{H}) = 108$  kcal. Neuerdings gibt TAYLOR in einem Sammelreferat (277) als wahrscheinlichste Werte  $\text{AE}(\text{I}) = 9 \pm 2$ ;  $\text{AE}(\text{II}) = 13 \pm 2$  an, woraus der mit unserem praktisch identische Wert von  $107 \pm 3$  kcal folgt.

Eine Möglichkeit zur direkteren Bestimmung dieser Abtrennarbeit, die allerdings bisher noch nicht voll ausgenutzt wurde, liegt in der Temperaturabhängigkeit der Auslöschung der Hg-Fluoreszenz durch Methan. Die Tatsache dieser Auslöschung schon bei wenig erhöhter Temperatur ist nach den Ergebnissen von MORIKAWA, BENEDICT und TAYLOR (176) sicher. Sie folgt unter anderem 1. aus dem Hg-sensibilisierten Austausch

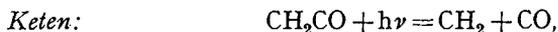
<sup>1</sup> Im Anschluß an Messungen der H-Atomkonzentration von FARKAS und SACHSSE, die unter denselben experimentellen Bedingungen durchgeführt wurden.

zwischen  $\text{CH}_4$  und  $\text{CD}_4$  bei  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  (Quantenausbeuten  $0,3\text{--}3,4$ ), 2. aus der Zusammensetzung der Endprodukte der Hg-sensibilisierten Umsetzung von  $\text{CH}_4$  mit  $\text{D}_2$ , die schon bei  $100^\circ\text{C}$  zu einem beträchtlichen Teil aus  $\text{CH}_2\text{D}_2$  und  $\text{CHD}_3$  bestehen. Aus dieser Zusammensetzung berechnen TAYLOR und Mitarbeiter die auf die  $\text{CH}_3$ -Bildung bezogene Quantenausbeute und erhalten aus der Temperaturabhängigkeit dieser Quantenausbeute für die Auslöschung  $\text{Hg}^* + \text{CH}_4 = \text{Hg} + \text{CH}_3 + \text{H}$ <sup>1</sup> eine AE von  $4,5$  kcal, die man infolge der indirekten Ermittlung natürlich nur als größenordnungsmäßig bewerten kann. Mit  $\text{Hg}^* = \text{Hg}(^3\text{P}_0) = \text{Hg} + 107$  kcal und einer AE der Rückreaktion  $\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_4$  von  $2 \pm 2$  kcal ergibt dieser Wert:  $D_0(\text{CH}_3\text{--H}) = 107 + 4,5 - (2 \pm 2) = 109,5 \pm 2$  kcal. Mit unserem  $D_0$ -Wert wird die AE der Fluoreszenzauslöschung etwa gleich der AE der Reaktion  $\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_4$ .

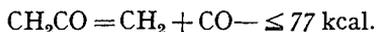
Die theoretischen Ergebnisse für die  $\text{CH}_3$ -H-Bindung werden weiter unten bei der Berechnung der „wahren Trennungsenergien“ angeführt.

b) **Das Methylenradikal.** Hier ist das oben beim Methylradikal angewandte Verfahren nicht durchführbar, da die nötigen reaktionskinetischen Daten fehlen. Außerdem sind die Literaturangaben über den Nachweis von  $\text{CH}_2$ -Radikalen und ihre Stabilität vielfach unsicher und widerspruchsvoll (vgl. S. 31 ff.). Es bleibt nur die Möglichkeit, daß man versucht, auf verschiedenen, voneinander möglichst unabhängigen Wegen zu quantitativen Aussagen zu kommen und diese dann miteinander vergleicht.

α) Die atomare Bildungswärme des  $\text{CH}_2$ . αα) *Aus den Ergebnissen der Photochemie.*



untersucht von NORRISH, CRONE und SALTMARSH (186) sowie von ROSS und KISTIAKOWSKY (231); Primärprodukte durch Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{CO}$  im Verhältnis  $1:2$  gesichert. Lanwellige Grenze der die Zersetzung einleitenden Prädisssoziation bei  $3850 \text{ \AA} = 74$  kcal (NORRISH und Mitarbeiter), bzw.  $3700 \text{ \AA} = 77$  kcal [ROSS und KISTIAKOWSKY, NORRISH (184)]. Zersetzung wurde von ROSS und KISTIAKOWSKY noch mit  $3660 \text{ \AA}$  nachgewiesen. Es ist also sicher:



Aus der von RICE und GREENBERG (223) bestimmten thermochemischen Bildungswärme des Ketens von  $14,75$  kcal bei  $25^\circ\text{C}$  und einem Wärmeinhalt von  $I_{298}(\text{CH}_2\text{CO}) = 2,5$  kcal<sup>2</sup> berechnet sich nach Gl. (3) und Tabelle 2:  $D_0(\text{CH}_2\text{CO}) = 425,6^*$  kcal. Mit  $D_0(\text{CO}) = 210,8^*$  ergibt obige Beziehung:  $D_0(\text{CH}_2) \geq 138^*$  kcal, eine sichere untere Grenze.

<sup>1</sup> Diese Reaktion [ $\text{Hg}^* = \text{Hg}(^3\text{P}_0)$ ] ist hier aus energetischen Gründen die wahrscheinlichste. Über andere Reaktionsmöglichkeiten vgl. S. 63.

<sup>2</sup> Näherungsweise ist hier der Wert eingesetzt, den ROSSINI (234) für Äthylen angibt.

*Diazomethan.*  $\text{CH}_2\text{N}_2 + h\nu = \text{CH}_2 + \text{N}_2$ . Langwellige Grenze der Prädissoziation bei  $4700 \text{ \AA} = 60 \text{ kcal}$ ; KIRKBRIDE und NORRISH (148), NORRISH (184). Primärprodukte durch NORRISH und KIRKBRIDE sowie durch PEARSON, PURCELL und SAIGH (210) sichergestellt. Kann mangels Kenntnis der thermochemischen Bildungswärme des Diazomethans nicht ausgewertet werden.

*Formaldehyd.* Die Annahme von PRICE (217), daß die Prädissoziation des  $\text{H}_2\text{CO}$  bei  $1745 \text{ \AA}$  zu  $\text{CH}_2 + \text{O}$  führt, wird durch die Untersuchung von NORRISH und NOYES (188) unwahrscheinlich gemacht, wonach sich auch in diesem Spektralgebiet  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  in etwa gleicher Menge bilden.

*Äthylen.* Der photochemische Zerfall des  $\text{C}_2\text{H}_4$  (vgl. S. 40 f.) liefert unter Annahme des Primärprozesses  $\text{C}_2\text{H}_4 + h\nu = 2\text{CH}_2$  die Beziehung  $\text{C}_2\text{H}_4 = 2\text{CH}_2 - \leq 160 \text{ kcal}$ , und hieraus:  $D_0(\text{CH}_2) \geq 141^* \text{ kcal}$ , in guter Übereinstimmung mit dem oben aus dem Ketenerfall abgeleiteten Wert. Allerdings ist der hier angenommene Primärprozeß unsicher.

*$\alpha\beta$  Aus der Primärreaktion des thermischen Methanzerfalls.* Der thermische Zerfall von  $\text{CH}_4$ , der im Gasraum bei etwa  $700^\circ \text{C}$  einsetzt, wurde in neuerer Zeit untersucht von KASSEL (142, 145), STORCH (272), BELCHETZ (29), BELCHETZ und RIDEAL (30), RICE und DOOLEY (221), RICE (220), und es würde zu weit führen, hier auf die einzelnen, sich zum Teil widersprechenden Ergebnisse einzugehen. Eine vollständige Zusammenstellung und kritische Diskussion findet sich bei BARROW, PEARSON und PURCELL (24). Betreffs der Primärreaktion, die uns hier zunächst allein interessiert, kommen diese Autoren zu dem Schluß, daß, trotz der gegenteiligen Ansicht von KASSEL, hierfür sowohl



als auch



anzunehmen sein dürfte. Zu demselben Ergebnis war bereits früher BONE (43) gelangt, während SCHUMACHER (17) S. 154 mit KASSEL nur Reaktion (I) als für den Zerfall wirksam ansieht. Jedenfalls weisen die Experimente darauf hin, daß beide Reaktionen in benachbarten bzw. denselben Temperaturgebieten einsetzen, daß ihre Aktivierungsenergien also nicht weit auseinanderliegen dürften (vgl. nächsten Abschnitt). Immerhin ist  $AE(I) < AE(II)$  sehr wahrscheinlich. Für  $AE(II)$  folgt aber, wenn man die Aktivierungsenergie der Rückreaktion zu  $2 \pm 2 \text{ kcal}$  annimmt, aus unserem oben für  $D_0(\text{CH}_3 \dots \text{H})$  abgeleiteten Wert:  $AE(II) = 108,5 \pm 3 \text{ kcal}$ . Es ist also hiernach:  $\text{CH}_4 = \text{CH}_2 + \text{H}_2$ ;  $AE \leq 108,5 \pm 3 \text{ kcal}$ .

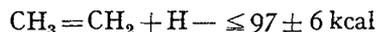
Die  $AE$  der Rückreaktion kann, in Analogie zu der Umsetzung anderer Radikale mit Wasserstoff, einigermaßen sicher zu  $8 \pm 5 \text{ kcal}$  abgeschätzt<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Eine besondere Stabilität des  $\text{CH}_2$ , die eine höhere  $AE$  erfordern würde, geht aus den Experimenten nicht hervor, im Gegenteil folgt aus fast allen Arbeiten eine große Reaktionsfähigkeit des Methylenradikals (vgl. S. 32).

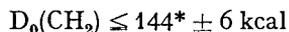
werden. Hiermit wird:



woraus



und



folgen. Die bei der Ableitung dieses Wertes gemachten Annahmen bedingen natürlich eine ziemliche Unsicherheit; immerhin ist die Übereinstimmung mit den aus den photochemischen Ergebnissen erhaltenen Werten bemerkenswert.

$\alpha\gamma$ ) Aus der Reaktion  $\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{CH}_3$ . Die experimentellen Tatsachen, die eine Abschätzung der Aktivierungsenergie obiger Reaktion gestatten, sind folgende: BELCHETZ (29), sowie BELCHETZ und RIDEAL (30) untersuchen die Zersetzung eines Methanstromes an glühenden Platin- und Kohlefäden zwischen 1000 und 2000° abs. und Drucken um 0,01 mm. Nach dem Verlassen der heißen Fadenzzone treffen die Gaspertikeln auf gekühlte Jod- oder Tellurspiegel. Liegt die Entfernung zwischen Glühfaden und Spiegel innerhalb der mittleren freien Weglänge der Gaspertikeln, so kann Methylenjodid und Tellurformaldehyd (dies allerdings nur unsicher) nachgewiesen werden, ist die Entfernung größer, so gelangen nur Methylradikale zu den Spiegeln. Die obige Reaktion erfolgt also bei den hier angewandten Temperaturen praktisch bei jedem Stoß. — Atomarer Wasserstoff wird ebenfalls nachgewiesen.

RICE und DOOLEY (221) finden beim thermischen Zerfall von Methan in einem durchströmten Quarzrohr bei 1150—1200° C mit der Metallspiegelmethode (Spiegel hinter dem Reaktionsrohr) weder Methylen noch H-Atome, sondern nur Methylradikale. Unter Annahme des Primärschrittes  $\text{CH}_4 = \text{CH}_2 + \text{H}_2$  folgern sie aus ihren Ergebnissen für  $\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{CH}_3$  eine AE von  $\leq 12 \text{ kcal}^1$ . RICE konnte später, wie er in einer kurzen Notiz (220) angibt, die Ergebnisse von BELCHETZ und RIDEAL zum Teil — d. h. nur betreffs des Nachweises von Dimethyl-ditellurid — bestätigen.

Wir nehmen hier die Tatsache, daß der thermische Methanzerfall wenigstens zum Teil über die Methylenbildung verläuft, durch den Nachweis des Methylenjodids durch BELCHETZ sowie BELCHETZ und RIDEAL als erwiesen an. Für die Reaktion  $\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{CH}_3$  läßt sich aus den angeführten Versuchsergebnissen eine AE von  $12 \pm 5 \text{ kcal}$  abschätzen.

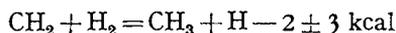
<sup>1</sup> RICE und DOOLEY selbst halten diesen Primärschritt allerdings für unwahrscheinlich, da der kleine Wert der AE nach ihrer Ansicht in Widerspruch steht zu den Ergebnissen von RICE und GLASEBROOK (222), die beim thermischen Zerfall von Diazomethan für die  $\text{CH}_3$ -Bildung aus  $\text{CH}_2$  und Äther (Trägergas) eine AE von  $15 \pm 5 \text{ kcal}$  ableiteten. Sie nehmen vielmehr  $\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}$  als Primärschritt an und erklären das Verschwinden der H-Atome durch Folgereaktionen. In einer späteren Veröffentlichung widerruft RICE (219) jedoch die Ergebnisse von RICE und GLASEBROOK (vgl. S. 32).

Für die Rückreaktion kann man als Umsetzung zwischen Radikalen eine AE von  $4 \pm 2$  kcal erwarten<sup>1</sup>, so daß



Dieses Ergebnis stimmt mit dem von BARROW, PEARSON und PURCELL (24) überein, die diese Reaktion als fast thermoneutral schätzen. Es folgt hieraus mit den schon abgeleiteten Werten von  $D_0(\text{CH}_3)$  und  $D_0(\text{CH}_2)$ :  $D_0(\text{CH}_2) = 142,5^* \pm 7,5$  kcal.

$\alpha\delta$ ) Aus der Reaktion  $\text{CH}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}$ . ROSENBLUM (230) untersucht den photochemischen Ketenzerfall in Gegenwart von Wasserstoff und findet sowohl bei  $35^\circ$  wie auch bei  $200^\circ \text{C}$  in den Endprodukten neben wenig Methan hauptsächlich Äthan und höhere, gesättigte Kohlenwasserstoffe. Diese Ergebnisse führen zwangsläufig zur Annahme obiger Reaktion mit einer geringen AE von etwa  $4 \pm 2$  kcal. (Die AE des Gesamtvorgangs wird durch die nachfolgende Äthanbildung noch weiter heruntergedrückt und dürfte entsprechend den Versuchsergebnissen nur 2—3 kcal betragen.) Da auch die Rückreaktion eine geringe AE haben wird ( $2 \pm 2$  kcal), ist diese Umsetzung etwa thermoneutral, zu welchem Ergebnis auch BARROW, PEARSON und PURCELL (24) gelangen. ROSENBLUM selbst hält sie unter dem Eindruck „moderner Anschauungen über Bindungsenergien“ für endotherm und betrachtet dabei die in die Reaktion eingehenden  $\text{CH}_2$ -Radikale als noch vom Dissoziationsprozeß her aktiviert, eine sehr unwahrscheinliche Annahme. Aus



folgt

$$D_0(\text{CH}_2) = 140^* \pm 4 \text{ kcal.}$$

$\alpha\epsilon$ ) Aus den Trennungsenergien höherer Kohlenwasserstoffe. Die thermochemischen Bestimmungen ROSSINI's (227) ergeben für die atomare Bildungswärme der normalen, aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit mehr als 5 C-Atomen eine Zunahme von  $232^*$  kcal je  $\text{CH}_2$ -Gruppe (vgl. S. 42 f.). Für die Trennungsenergie eines solchen Moleküls in zwei Radikale, bei der die aufzuspaltende C...C-Bindung mehr als 2 C-Atome von jedem Molekülende entfernt ist, läßt sich  $D_0(\text{C} \dots \text{C}) = 90 \pm 4$  kcal ableiten (vgl. Tabelle 9). Für die gleichzeitige Aufspaltung zweier benachbarter C...C-Bindungen in der Mitte eines längeren  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ -Moleküls sind somit  $2D_0(\text{C} \dots \text{C})$  kcal aufzuwenden, die anschließende Zusammenfügung der

<sup>1</sup> Zwar fanden PANETH, HOFEDITZ und WUNSCH (193) bei der Untersuchung der Reaktionen von  $\text{CH}_3$ -Radikalen in einem  $\text{H}_2$ - und He-Strom stets nur wenig Äthylen neben Äthan und Methan in den Endprodukten. Dies dürfte aber weniger auf eine größere AE der Reaktion  $2\text{CH}_3 = \text{CH}_2 + \text{CH}_4$  gegenüber  $2\text{CH}_3(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$  zurückzuführen sein, als vielmehr darauf, daß die einmal gebildeten  $\text{CH}_2$ -Radikale auch nur im Dreierstoß Äthylen bilden können, hierbei aber noch größtenteils durch  $\text{CH}_2 + \text{CH}_4(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$  weggefangen werden.

beiden längeren Radikale liefert wiederum  $D_0(\text{C}\dots\text{C})$  kcal, so daß sich für die atomare Bildungswärme der herausgespaltenen  $\text{CH}_2$ -Gruppe:

$$D_0(\text{CH}_2) = 232^* - 90 \pm 4 = 142^* \pm 4 \text{ kcal}$$

ergibt.

Die nahe Übereinstimmung aller abgeleiteten Resultate, vor allem der drei letzten, die als die sichersten anzusehen sind, führt zwanglos zu einem wahrscheinlichsten Wert von

$$D_0(\text{CH}_2) = 142^* \pm 5 \text{ kcal}^1,$$

dessen Fehlergrenze alle abgeleiteten Werte umfaßt, und

$$D_0(\text{CH}_2\dots\text{H}) = 99 \pm 5,5 \text{ kcal.}$$

Für das *CH-Radikal* gibt HERZBERG (7) den spektroskopischen Wert:

$$D_0(\text{CH}) = 3,47 \text{ eV} = 80,0 \text{ kcal.}$$

Es sind somit jetzt alle Daten bekannt, die zur Festlegung der Trennungsenergien im Methan nötig sind. Man erhält:

Tabelle 4. Abtrennungsenergien der H-Atome des Methans.

$D_0(\text{CH}_4) = 347,5^*$	$D_0(\text{CH}_3\dots\text{H}) = 106,5 \pm 2,5$
$D_0(\text{CH}_3) = 241^* \pm 2,5$	$D_0(\text{CH}_2\dots\text{H}) = 99 \pm 5,5$
$D_0(\text{CH}_2) = 142^* \pm 5$	$D_0(\text{CH}\dots\text{H}) = 62^* \pm 5$
	$D_0(\text{C}\dots\text{H}) = 80,0$

Von den Trennungsenergien sind der erste und der letzte Wert die sichersten. Der zweite kann, angesichts der guten Übereinstimmung der verschiedenen Ermittlungsmethoden für  $D_0(\text{CH}_2)$  innerhalb der Fehlergrenzen ebenfalls als zuverlässig angesehen werden. Am unsichersten ist der dritte Wert, da sich hier die Fehlermöglichkeiten in der Bestimmung von  $D_0(\text{CH}_2)$  und in der Sublimationswärme des Kohlenstoffs summieren. Auf jeden Fall aber ergibt sich aus Tabelle 4, daß das Minimum der Trennungsenergien nicht bei dem Schritt  $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2$  liegt, wie bisher meist angenommen wurde, sondern bei dem Schritt  $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}$ . Auf die hieraus zu ziehenden Folgerungen über den Bindungszustand im Methylen soll im nächsten Abschnitt kurz eingegangen werden.

$\beta$ ) Die Existenzfähigkeit des  $\text{CH}_2$ -Radikals und die Wertigkeit des Methylenkohlenstoffs. Nach allen bisherigen experimentellen Erfahrungen ist die Existenzfähigkeit des  $\text{CH}_2$ -Radikals äußerst gering und übertrifft keinesfalls diejenige anderer Radikale, z. B. die des Methyls. Beispiele hierfür sind seine geringe Beständigkeit gegenüber

<sup>1</sup> Die Prädissoziation des Ketens bei 3700 Å, die  $D_0(\text{CH}_2) \geq 138$  kcal liefert, liegt also dicht bei der Asymptote der Dissoziation in  $\text{CH}_2 + \text{CO}$ ; durch eingehendere Untersuchung dieser Prädissoziation dürfte daher ein genauerer Wert für  $D_0(\text{CH}_2)$  zu erhalten sein.

Methan (vgl. S. 29) und gegenüber Wasserstoff (S. 30), weitere Beispiele bei BAWN und MILSTED (27). Eine Ausnahme bildet allein Keten. ROSS und KISTIAKOWSKY (231) erhalten beim photochemischen Zerfall des Ketens die Quantenausbeute bei 5° und 90° C nahezu gleich 1 und schließen daher auf eine beträchtliche AE der Reaktion  $\text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$ . PEARSON, PURCELL und SAIGH (210) finden, ebenfalls beim photochemischen Ketenzerfall (387—525° C) eine Lebensdauer der  $\text{CH}_2$ -Radikale im Ketenstrom von 0,05 sec (Nachweis des  $\text{CH}_2$  durch Selen- und Tellurspiegel). Worauf die Stabilität des Methylen in diesem Einzelfall beruht, ist zur Zeit noch ungeklärt<sup>1</sup>.

Ähnliche Ergebnisse dieser Autoren mit Diazomethan sind nicht sicher, da RICE in dem schon erwähnten Widerruf (219) entsprechender Resultate von RICE und GLASEBROOK (222) auf eine vorher nicht berücksichtigte Fehlermöglichkeit hinweist<sup>2</sup>, bei deren Vermeidung er auf den Metallspiegeln nur Methylradikale findet. Infolge dieser und späterer Mißerfolge beim Versuch zum Nachweis von  $\text{CH}_2$ -Radikalen kommt RICE (220) zu dem Schluß, daß „dreiwertige“ Radikale die Primärprodukte organischer Dissoziationen sind, und daß selbst in den wenigen Fällen (Diazomethan und Keten), in denen Methylen das Primärprodukt ist, dieses schnell in den „dreiwertigen“ Zustand übergeht.

Von den übrigen (vergeblichen) Versuchen,  $\text{CH}_2$ -Radikale herzustellen, seien nur noch PANETH und LAUTSCH (194) erwähnt (thermischer Zerfall von Keten und Diazomethan, Umsetzung zwischen Na-Dampf und Methylenchlorid), die zu dem Ergebnis kommen, daß  $\text{CH}_2$  wesentlich unbeständiger ist als  $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

Trotz dieser außerordentlichen Reaktionsfähigkeit der  $\text{CH}_2$ -Moleküle herrscht in der Literatur die Anschauung vor, der Kohlenstoff befinde sich im Methylen im *zweiwertigen* Zustand. Diese Anschauung geht historisch auf NEF (181) zurück und wurde durch MECKE (167, 168, 169, 170), später eingehend durch LENNARD-JONES (159) theoretisch begründet [vgl. auch NORRISH und Mitarbeiter (186, 148, 184), PEARSON und Mitarbeiter (210, 24), BAWN und Mitarbeiter (26, 27)]. Ein experimenteller Beweis für die Zweiwertigkeit des Kohlenstoffs im  $\text{CH}_2$  liegt bisher nicht vor, wie PEARSON und Mitarbeiter (24) ausdrücklich feststellen. Nehmen wir einmal diese Zweiwertigkeit an, so ist für den Übergang in den vierwertigen Zustand — z. B. vom  $\text{CH}_2$  zum  $\text{CH}_3$  oder zum  $\text{CH}_4$  — eine Aktivierungsenergie zu erwarten (vgl. S. 4). Die bei einer solchen Wertigkeitsänderung herrschenden Verhältnisse sind — im Anschluß an Überlegungen von LENNARD-JONES (159) in Abb. 3 schematisch für die Reaktion  $\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H}$  dargestellt. Das  $\text{CH}_3$ -Radikal

<sup>1</sup> Daß auch andere Radikale in garantiert indifferenten Trägergasen ähnliche Lebensdauern erreichen können, zeigten PANETH, HOFEDITZ und WUNSCH (193) an  $\text{CH}_3$  in He (Lebensdauer 0,1 sec).

<sup>2</sup> Diazomethandampf bildet mit Tellurdampf über heißen Tellurspiegeln Tellurformaldehyd.

hat nach LENNARD-JONES als Grundzustand einen Dublettzustand, also ein unpaares Elektron. Die Dissoziation ohne Wertigkeitsänderung des C-Atoms verläuft längs der Potentialfläche *a* und liefert ein  $>\text{CH}_2$ -Radikal im Triplettzustand (Dissoziationsenergie  $D'$ ). Der Grundzustand des  $\text{CH}_2$  ist jedoch nach LENNARD-JONES ein Singulett ( $^1A_1$ ) mit zweiwertigem Kohlenstoff ohne unpaares Elektron, also ohne freie Valenzen. Im allgemeinen tritt die Dissoziation zu diesem abgesättigten  $\text{CH}_2$  ein — da sie energetisch begünstigt ist — und verläuft dann unter gleichzeitiger Elektronenumordnung über den Kreuzungspunkt *K* auf die Energiefläche *b* (Dissoziationsenergie  $D = D' - E$ ). Aus dieser Vorstellung ergeben sich sofort zwei wichtige Folgerungen:

1. Das Methylen sollte im Grundzustand, d. h. nach der Abdissoziation aus organischen Molekülen, eine chemisch abgesättigte Partikel ohne freie Valenzen sein. Bei Umsetzungen mit anderen Stoffen sollte eine Energieschwelle  $R^1$  (Abb. 3) als Aktivierungsenergie auftreten.  $R$  ist von der Größenordnung der Anregungsenergie  $E$ , für die LENNARD-JONES 17—31 kcal für wahrscheinlich hält<sup>2</sup>.

2. Die Abtrennungenergie des zweiten H-Atoms aus dem Methan ( $D$  in Abb. 3) sollte um  $E$  kcal kleiner sein als die des ersten ( $D'$ ), nach LENNARD-JONES sollte  $D_0(\text{CH}_2 \dots \text{H})$  sogar kleiner sein als jede der drei anderen Trennungsenergien des Methans [vgl. auch MECKE (167, 168)].

Die erste Folgerung trifft nach unseren früheren Ausführungen sicher nicht zu. Insbesondere kann bei den Reaktionen  $\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}$  von einer zusätzlichen  $AE^3$ , die man als „Reorganisationsenergie“ deuten könnte, keinesfalls die Rede ein.

Die zweite Folgerung steht mit den Werten der Tabelle 4 in Widerspruch (vgl. hierzu auch die Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen S. 35). Außerdem wird das Vorhandensein einer Anregungsenergie  $E$

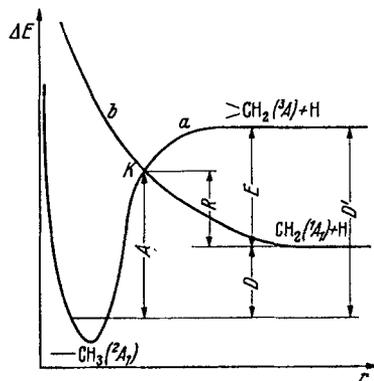


Abb. 3. Schematisches Potentialkurvenbild der Reaktion  $\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H}$  nach LENNARD-JONES (1959).

<sup>1</sup> LENNARD-JONES bezeichnet diese Energie mit „Reorganisationsenergie“, da sie den im Punkt *K* für die Umordnung der Elektronenkonfiguration nötigen Energiebetrag darstellt.

<sup>2</sup> BAWN und DUNNING (26) glauben bei der Untersuchung der Reaktionen zwischen Na-Dampf und Methylenhalogeniden die Na-Lumineszenz auf den energieliefernden Prozeß  $>\text{CH}_2(^3A) \rightarrow \text{CH}_2(^1A_1)$  zurückführen zu können und leiten hieraus  $E \geq 27$  kcal ab. Auch der von NORRISH (184) benutzte Wert:  $\text{C}(^3S) \rightarrow \text{C}(^3P) + 37$  kcal dürfte hierhergehören.

<sup>3</sup> Zusätzlich in dem Sinne, daß die  $AE$  dieser Reaktionen größer sein müßte, als man sie von echten Radikalen, z. B.  $\text{CH}_3$ , her kennt.

auch dadurch unwahrscheinlich gemacht, daß wir bei der Ableitung von  $D_0(\text{CH}_2)$  aus den Trennungsenergien höherer Kohlenwasserstoffe (S. 30f.) diese Energie ignoriert — also  $D_0(>\text{CH}_2)$  berechnet — haben. und trotzdem zu einem Ergebnis gekommen sind, das mit den nach anderen Methoden erhaltenen — die nach LENNARD-JONES  $D_0[\text{CH}_2(^1A_1)]$  liefern sollten — ausgezeichnet übereinstimmt.

Es ist somit sowohl das Vorhandensein einer Reorganisationsenergie als auch einer Anregungsenergie bei den Übergängen  $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_4$  unwahrscheinlich. Falls hierbei tatsächlich eine Valenzänderung des Kohlenstoffs auftreten sollte, so erfolgt sie jedenfalls ohne derartige energetische Effekte. Damit ist sie aber für uns hier ohne Interesse.

c) Die wahren Trennungsenergien im Methan und die Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen. Es wurde schon in der Einleitung darauf hingewiesen, daß man bei der Berechnung vergleichbarer Trennungsenergien strenggenommen den Einfluß der Nullpunktsenergien der einzelnen Moleküle und Molekülbruchstücke ausschalten muß, die Trennungsenergie also vom Minimum der Potentialmulden aus zu rechnen hat. In Tabelle 5 sind diese „wahren Trennungsenergien“  $D_e$  für das Methan zusammengestellt.

Tabelle 5. Die wahren Trennungsenergien im Methan.

	$E_0$	$D_e$		$D_e$	$D_0$
$\text{CH}_4$	27,0	374,5*	$(\text{CH}_3 \dots \text{H})$	$112,5 \pm 3,5$	$106,5 \pm 2,5$
$\text{CH}_3$	$21 \pm 2$	$262^* \pm 3,5$	$(\text{CH}_2 \dots \text{H})$	$109,5 \pm 6$	$99 \pm 5,5$
$\text{CH}_2$	$10,5 \pm 1$	$152,5^* \pm 5$	$(\text{CH} \dots \text{H})$	$68,5^* \pm 5$	$62^* \pm 5$
CH	4,0	84,0	$(\text{C} \dots \text{H})$	84,0	80,0

Die zweite Spalte gibt die Nullpunktsenergien an, die beim  $\text{CH}_4$  und CH aus den bekannten Normalfrequenzen berechnet und für  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$  hieraus interpoliert wurden<sup>1</sup> Spalte 3 gibt die atomaren Bildungswärmen einschließlich der Nullpunktsenergien und Spalte 5 die wahren Trennungsenergien, denen zum Vergleich die effektiven Trennungsenergien  $D_0$  zur Seite gestellt wurden. Es ergibt sich hieraus, daß auch bei den wahren Trennungsenergien das Minimum bei dem Schritt  $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$  liegt. Weiterhin ist interessant, daß die wahren Trennungsenergien des ersten und des zweiten H-Atoms aus dem Methan nahezu gleich sind.

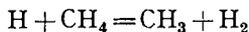
Ein Versuch zur quantenmechanischen Berechnung der Trennungsenergien im Methan ist von VOGÉ (291) mit der kombinierten HEITLER-

<sup>1</sup> Aus den von TA-YOU WU (282) abgeschätzten Normalfrequenzen des  $\text{CH}_2$  berechnet sich  $E_0(\text{CH}_2) = 10,76 \text{ kcal}$  in guter Übereinstimmung mit unserem Wert.

LONDON-SLATER-PAULING-Methode unternommen worden. Er setzt die atomaren Bildungswärmen  $D_e(\text{CH}_4)$  und  $D_e(\text{CH})$  voraus — unter Benutzung von  $L_0(\text{C}) = 150$  und  $E_0(\text{CH}_4) = 23$  kcal — und bestimmt hieraus die zur Berechnung von  $D_e(\text{CH}_3)$  und  $D_e(\text{CH}_2)$  nötigen COULOMB- und Austauschintegrale. Es werden in den einzelnen Molekülen keine bestimmten Elektronenkonfigurationen des C-Atoms angenommen — wie oben bei LENNARD-JONES —, sondern es werden alle möglichen Elektronenzustände des C-Atoms in quantenmechanischer Resonanz überlagert. Er erhält für die vier Dissoziationsstufen die  $D_e$ -Werte 113, 95, 92, 92 kcal. Von einer unter dem Durchschnitt liegenden Abtrennungenergie des zweiten H-Atoms kann also auch hier nicht die Rede sein. Allerdings fehlt hier ebenfalls das von uns bei  $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$  festgestellte Minimum. Eine von TAYLOR und BURTON (275) mit neueren Werten von  $L_0(\text{C}) = 125,1$  und  $E_0(\text{CH}_4) = 27,3$  kcal ausgeführte Nachrechnung der ersten Dissoziationsstufe ergibt  $D_e(\text{CH}_3 \dots \text{H}) = 109$ ;  $D_0(\text{CH}_3 \dots \text{H}) = 103 \pm 1$ ;  $D_0(\text{CH}_3) = 243,5^* \pm 1$  kcal.

Mit Hilfe eines anderen Verfahrens — Bestimmung der Austauschintegrale aus den Schwingungsfrequenzen des Methans — berechnet PENNEY (206):  $D_0(\text{CH}_3 \dots \text{H}) = 106 \pm 10$  kcal.

GORIN und Mitarbeiter (110) erhalten für die Reaktion:



auf quantenmechanischem Wege eine AE von 9,5 und eine Wärmetönung von  $-7,4$  kcal, woraus sich  $D_0(\text{CH}_3 \dots \text{H}) = 110,6$  kcal ergibt<sup>1</sup>.

Als Stütze für die von uns erhaltenen Werte können die Ergebnisse dieser Berechnungen — wegen der bei ihrer Durchführung nötigen Vernachlässigungen — allerdings nicht angesehen werden, es sollte nur gezeigt werden, daß sie mit unseren Werten nicht in Widerspruch stehen.

d) Die Trennungsenergien in schweren Methanen. Von den schweren Methanen sollte sich das  $\text{CD}_4$  in bezug auf die Trennungsenergien am meisten vom  $\text{CH}_4$  unterscheiden, da hier die größten Unterschiede in den Nullpunktsenergien vorliegen. Tabelle 6 zeigt das Ergebnis der Berechnung:

Tabelle 6. Trennungsenergien im Deuteromethan  $\text{CD}_4$ .

	$E_0$	$D_0$		( $\text{CH}_4$ )
$\text{CD}_4$	19,9	354,6*	$D_0(\text{CD}_3 \dots \text{D}) = 107,5 \pm 3,5$	(106,5 $\pm$ 2,5)
$\text{CD}_3$	15 $\pm$ 1	247* $\pm$ 3,5	$D_0(\text{CD}_2 \dots \text{D}) = 102 \pm 6$	(99 $\pm$ 5,5)
$\text{CD}_2$	7,5 $\pm$ 1	145* $\pm$ 5	$D_0(\text{CD} \dots \text{D}) = 64^* \pm 5$	(62* $\pm$ 5)
CD	3,0	81,0	$D_0(\text{C} \dots \text{D}) = 81,0$	80,0

<sup>1</sup> Die Diskussion der *experimentellen* Ergebnisse betreffs der AE der Hin- und Rückreaktion führt sie zu einem Wert von  $-3$  kcal für die Wärmetönung, der mit unserem übereinstimmt.

Die Nullpunktsenergien  $E_0$  sind wieder bei  $CD_4$  und  $CD$  aus den bekannten Normalfrequenzen<sup>1</sup> berechnet, die von  $CD_3$  und  $CD_2$  interpoliert worden. Die  $D_0$ -Werte der dritten Spalte wurden aus den  $D_0$ -Werten beim leichten Methan und dem Unterschied der Nullpunktsenergien erhalten. Den Trennungsenergien des  $CD_4$  in der vierten Spalte sind die des  $CH_4$  in der fünften gegenübergestellt. Der Vergleich ergibt, daß die Trennungsenergien des  $CD_4$  zwar im ganzen etwas größer sind als die des  $CH_4$  — wegen der geringeren Nullpunktsenergie —, daß diese Unterschiede aber noch in die Fehlergrenzen fallen, mit denen die Trennungsenergien zur Zeit ermittelt werden können. Dasselbe gilt natürlich für die nur teilweise deuterisierten Methane. Hierdurch wird unser Verfahren, die AE der Reaktionen zwischen leichten und schweren Methanen und leichtem und schwerem Wasserstoff einander gleichzusetzen (vgl. S. 21 und 24), nachträglich gerechtfertigt.

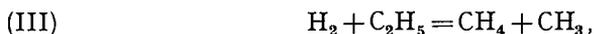
## 2. Äthan.

$$D_0(C_2H_6) = 576,3^* \text{ kcal [B}_0\text{-Wert von ROSSINI (232)].}$$

a) Die Reaktionen des Äthylradikals.  $\alpha$ ) Allgemeines. Zur Bestimmung der atomaren Bildungswärme des Äthyls bzw. der Abtrennungsenergie des ersten H-Atoms aus dem Äthan kann im Prinzip wieder die Methode angewendet werden, die oben im Falle des Methyls bereits benutzt worden war, also Auswahl der wahrscheinlichsten Werte für die Aktivierungsenergien der Reaktionen



Es ist jedoch zu beachten, daß jetzt außer diesen Reaktionen auch andere, die im Falle des einfachen Methans nicht möglich waren, auftreten können, nämlich:



Hiervon können wir allerdings Reaktion (V) gleich wieder streichen, da Reaktionen dieser Art, bei denen primär eine Bindung zu einem vollkommen abgeschirmten C-Atom hergestellt wird, nach den theoretischen Überlegungen von S. 25 eine wesentlich größere AE ( $> 30$  kcal) besitzen dürften als die sonstigen Austauschreaktionen zwischen Radikalen und gesättigten Molekülen.

Bevor wir auf die einzelnen Untersuchungsergebnisse eingehen, soll vorausgeschickt werden, daß wir auch hier die Aktivierungsenergien von leichtem und schwerem Wasserstoff mit leichtem und teilweise deuterisiertem Äthan einander gleichsetzen.

<sup>1</sup> Werte für  $CD_4$  bei TAYLOR und Mitarbeitern (31).

β) Die Reaktion  $C_2H_5 + H_2 = C_2H_6 + H$  (I). Im Anschluß an die im vorhergehenden Kapitel besprochenen Untersuchungen von TAYLOR und Mitarbeitern über  $CH_3$ -Radikale studieren MOORE und TAYLOR (175) in ähnlicher Weise die Reaktionen von Äthylradikalen, die durch photochemischen Zerfall von Diäthylzink und Diäthylquecksilber erzeugt werden, zwischen 45 und 250° C in Gegenwart und Abwesenheit von (leichtem) Wasserstoff. Die Reaktion der Äthylradikale mit  $H_2$  wird ab etwa 160° C merklich, was TRENNER, MORIKAWA und TAYLOR (288) auch für die Reaktion  $C_2H_5 + D_2 = C_2H_5D + D$  bereits festgestellt hatten. Hieraus schließen die Autoren in Analogie zu der entsprechenden Reaktion mit Methyl auf eine AE der Reaktion (I) von  $9 \pm 2$  kcal.

Zur Belichtung diente bei diesen Untersuchungen ein „heißer“ Hg-Lichtbogen mit vollständiger Umkehr der Resonanzstrahlung, so daß eine Photodissoziation des Wasserstoffs vermieden wurde. In allen Experimenten trat Methan nur spurenweise unter den Endprodukten auf. Für Reaktion (III) wird man daher eine AE von  $\geq 15$  kcal anzunehmen haben, so daß wir auch sie in den noch zu besprechenden Untersuchungen nicht weiter zu berücksichtigen brauchen.

Ein bei 100° C mit Hg-Resonanzstrahlung durchgeführter Versuch lieferte dagegen 28% Methan in den Endprodukten. Hieraus leiten die Autoren für die AE der Reaktion (IV) eine obere Grenze von 5 kcal ab.

Zu ähnlichen Resultaten waren bereits STEACIE und PARLEE (265) anlässlich ihrer Untersuchungen über die Reaktion zwischen H-Atomen (elektrische Entladung) und Propan gekommen. Eine Deutung ihrer Ergebnisse — ausschließlich Methanbildung bei 30° C; Äthanbildung erst oberhalb 100° — ist nur möglich unter der Annahme, daß Reaktion (IV) schon bei Zimmertemperatur schnell verläuft, also kaum mehr als  $2 \pm 2$  kcal an Aktivierungsenergie benötigt. Aus der Äthanbildung schließen STEACIE und PARLEE ebenfalls auf eine AE der Reaktion (I) von der Größenordnung der AE der Reaktion  $CH_3 + H_2 = CH_4 + H$ , für die sie den TAYLORSchen Wert  $9 \pm 2$  kcal annehmen.

γ) Die Reaktion  $H + C_2H_6 = C_2H_5 + H_2$  (II). Was die Reaktion (II) zwischen Wasserstoffatomen und Äthan anbetrifft, so hat sie nach obigem stets Reaktion (IV) im Gefolge, verläuft also stets unter Methanbildung. Wieviel von den Äthylradikalen in anderer Weise reagieren, bzw. wieviel Methylradikale wieder zu Äthan rekombinieren, hängt offenbar wesentlich von der Konzentration der H-Atome ab. Grundsätzlich wichtig für Reaktion (II) ist, daß sie, wie schon aus den ersten Untersuchungen auf diesem Gebiet von BONHOEFFER und HARTECK (44) sowie von v. WARTENBERG und SCHULTZE (294) hervorgeht, bereits bei wenig erhöhter Temperatur einsetzt, unter Bedingungen, bei denen die analoge Reaktion  $H + CH_4 = CH_3 + H_2$  noch nicht verläuft, daß also ihre AE sicher  $< 13,5$  kcal ist. Da andererseits die AE von Reaktion (I) gleich der der analogen Reaktion beim Methan gefunden wurde, bedeutet dies, daß die Abtrennungenergie des ersten H-Atoms aus dem Äthan kleiner sein muß als

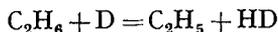
die aus dem Methan. — Reaktion (IV) trat bei diesen Untersuchungen, wie die von BONHOEFFER und HARTECK in den Endprodukten nachgewiesenen beträchtlichen Methanmengen zeigen, ebenfalls auf.

Die Einwirkung von D-Atomen auf Äthan (elektrische Entladung) wurde bei 20° C von STEACIE und PHILLIPS (266) untersucht. Die Endprodukte, nach Meinung der Autoren deuterisierte Äthane, wurden auf ihren D-Gehalt analysiert (Verbrennung und Wärmeleitfähigkeitsbestimmung des D im Wasser). Mit Hilfe der besonders ermittelten D-Atomkonzentration läßt sich die Gesamtstoßzahl zwischen D-Atomen und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Molekülen berechnen; aus der Stoßausbeute der C-D-Bildung und einem sterischen Faktor von 0,1 ergibt sich eine AE von 6,3 kcal für die Reaktion C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + D = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + HD. — Angesichts der wenig später von TAYLOR und Mitarbeitern erhaltenen Ergebnisse (Methanbildung, s. u.), wiederholt STEACIE seine Messungen (261) mit H-Atomen und unter Analyse der Endprodukte (Tiefemperaturdestillation). Hiernach werden unter seinen Versuchsbedingungen lediglich 10% des Äthans zu Methan zersetzt. Er macht dafür im Anschluß an TAYLOR und Mitarbeiter die Reaktion (V) verantwortlich und berechnet hierfür bei 20° C eine AE von 8,6 kcal. Aus der Methanbildung in zwei bei 200° C gefundenen Versuchen berechnet er in der gleichen Weise eine AE von 12 kcal. Es kann sich bei diesen Werten somit nicht um echte Aktivierungsenergien handeln, da die Geschwindigkeit der Methanbildung wesentlich weniger temperaturabhängig ist, als es die bei 20° berechnete AE verlangt. Vielmehr erfolgt die Methanbildung sehr wahrscheinlich über Reaktion (II) mit anschließender Reaktion (IV) [vgl. auch STEACIE und PARLEE (259)].

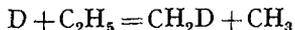
TRENNER, MORIKAWA und TAYLOR (288) studieren die Reaktionen zwischen D und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> nach derselben Methode zwischen 25° und 208° C unter sorgfältiger Fraktionierung der Endprodukte. Bei Zimmertemperatur finden sie nur schwere Methane, deuterisierte Äthane treten erst oberhalb 100° C auf. Aus einem Versuch bei 110° C mit 3,6% Austausch<sup>1</sup> im Äthan berechnen sie die AE der Austauschreaktion D + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>D + H zu 11,4 kcal (ster. Faktor 0,1) und vergleichen dies mit dem von STEACIE gefundenen Wert von 6,3 kcal. Aus der Methanbildung bei Zimmertemperatur erhalten sie durch Stoßzahlberechnung für Reaktion (V): C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + D = CH<sub>3</sub>D + CH<sub>3</sub> eine AE von 7,2 kcal. Der Austausch in diesen Methanen ist verhältnismäßig groß (35—63%) und die gebildete Methanmenge praktisch unabhängig von der Temperatur. Dies ist unter Annahme von Reaktion (V) nur schwer zu verstehen. Zum Beispiel müßten bei dem 63%igen Austausch *alle* entstandenen CH<sub>3</sub>-Radikale über die Stufen: CH<sub>3</sub> + D = CH<sub>2</sub> + HD; CH<sub>2</sub> + D = CH + HD; CH + D = CD + H; CD + D + M = CD<sub>2</sub> + M usw. vollkommen deuterisiert worden sein, um diesen Austausch überhaupt zu erreichen,

<sup>1</sup> Der „Austausch“ ist definiert als  $\frac{C-D}{C-H+C-D}$ .

da die  $\text{CH}_3\text{D}$ -Moleküle bei Zimmertemperatur sicher keinen Austausch erleiden. Es ist daher auch hier das Auftreten von Reaktion (II):



mit Folgereaktionen (IV):



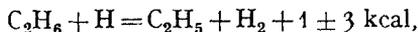
und anschließenden Dreierstoß- oder Wandreaktionen zur Bildung von Äthan und Methan so gut wie sicher<sup>1</sup>. Man erhält auf diese Weise für das Methan einen Austausch von mindestens  $3/8 = 37\frac{1}{2}\%$ , während der kleinste gefundene Austausch 35% beträgt. Der Anteil der Äthanzersetzung zu Methan hängt in starkem Maße von den Versuchsbedingungen — D-Atomkonzentration, Gesamtdruck, Wandbeschaffenheit — ab. Hierauf dürfte die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen von STEACIE und von TAYLOR und Mitarbeitern zurückzuführen sein. Auch die Unabhängigkeit der Methanbildung von der Temperatur ist hiernach zu verstehen, während der Austausch im Äthan mit der Temperatur, d. h. mit steigender Äthyl- und Methylkonzentration zunimmt.

Die von TAYLOR und Mitarbeitern aus der Methanbildung berechnete AE von 7,2 kcal ist demnach für Reaktion (II) anzusetzen, zu welchem Ergebnis auch EYRING und Mitarbeiter (110) bei der Besprechung dieser Resultate kommen. Der Wert von 11,4 kcal kann dagegen nicht als echte AE angesehen werden.

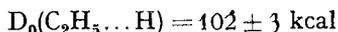
In einem späteren Bericht machen STEACIE und PARLEE (265) ebenfalls die Reaktionen (II) und (IV) für die Methanbildung in den obigen Arbeiten verantwortlich und geben hieraus für (II) eine AE von 9 kcal an.

Wir halten einen Wert von  $\text{AE(II)} = 8 \pm 2$  kcal für den wahrscheinlichsten.

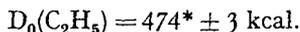
**b) Die Trennungsenergien im Äthan.** Aus den abgeleiteten Aktivierungsenergien von  $9 \pm 2$  und  $8 \pm 2$  kcal für Reaktion (I) und (II) ergibt sich:



also



und



Hieraus und aus dem im nächsten Abschnitt gegebenen  $D_0(\text{C}_2\text{H}_4)$  folgt  $D_0(\text{C}_2\text{H}_4 \dots \text{H})$ . Die Trennungsenergie der C-C-Bindung im Äthan

<sup>1</sup> Diese Reaktionsfolge war von TRENNER, MORIKAWA und TAYLOR ausgeschlossen worden, da TAYLOR und HILL (278) bei der Hg-sensibilisierten Äthylenhydrierung kein Methan fanden, das sich beim Auftreten von Reaktion (IV) gebildet haben müßte. Neuerdings konnten jedoch JUNGERS und TAYLOR (141) zeigen, daß die H-Atomkonzentration bei Gegenwart von Äthylen nicht ausreicht, um nach (IV) und Folgereaktionen merkliche Methanbildung zu ermöglichen (vgl. S. 41), so daß auch TAYLOR selbst jetzt den obigen Mechanismus für wahrscheinlich hält (277).

berechnet sich aus  $D_0(\text{C}_2\text{H}_6) - 2D_0(\text{CH}_3)$ , die im Äthyl aus  $D_0(\text{C}_2\text{H}_5) - D_0(\text{CH}_2) - D_0(\text{CH}_3)$ . Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 7. Die Trennungsenergien im Äthan.

$D_0(\text{C}_2\text{H}_6) = 576,3^*$	$D_0(\text{C}_2\text{H}_5 \dots \text{H}) = 102 \pm 3$	$D_0(\text{H}_3\text{C} \dots \text{CH}_3) = 94 \pm 5$
$D_0(\text{C}_2\text{H}_5) = 474^* \pm 3$	$D_0(\text{C}_2\text{H}_4 \dots \text{H}) = 32 \pm 3$	$D_0(\text{H}_2\text{C} \dots \text{CH}_3) = 91 \pm 6,5$

Das wichtigste Resultat scheint uns die sichere Tatsache zu sein, daß das erste H-Atom im Äthan schwächer gebunden ist als im Methan:  $D_0(\text{CH}_3 \dots \text{H}) = 106,5 \pm 2,5$ . In den „wahren“ Trennungsenergien wird die Differenz nur wenig geringer:  $D_e(\text{CH}_3 \dots \text{H}) = 112,5 \pm 3,5$ ;  $D_e(\text{C}_2\text{H}_5 \dots \text{H}) = 109 \pm 3$ , immerhin kann hier wegen der größeren Fehlergrenzen nicht mehr mit Sicherheit entschieden werden, ob die wahren Trennungsenergien verschieden sind oder zusammenfallen. Die Differenz ist von derselben Größenordnung, wie sie EYRING (71) aus quantenmechanischen Überlegungen abschätzt (3 kcal). — Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der Trennungsenergien der C-C-Bindung im normalen und in substituierten Äthanen. Die in der vorliegenden Arbeit hierfür erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7a zusammengestellt, die Seitenzahlen verweisen auf die Ableitung der betreffenden Energiewerte.

Tabelle 7a. Die C-C-Bindung in substituierten Äthanen.

$D_0(\text{H}_2\text{C} \dots \text{CH}_3) = 94 \pm 5$	$D_0(\text{Cl}_3\text{C} \dots \text{CCl}_3) = 66 \pm 7$ (S. 49)
$D_0(\text{H}_2\text{C} \dots \text{CHO}) = 80 \pm 5$ (S. 58)	$D_0(\text{Cl}_3\text{C} \dots \text{CHO}) = 59 \pm 5,5$ (S. 59)
$D_0(\text{OHC} \dots \text{CHO}) = 74 \pm 10$ (S. 59)	$D_0(\text{NC} \dots \text{CN}) = 78,3 \pm 4$ (S. 16 u. 71)
$D_{\text{Lös}}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \dots \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] = 11 \pm 1$ (S. 77)	

Diese Zusammenstellung liefert einen weiteren eindeutigen Beweis für die Tatsache, daß die Trennungsenergien einzelner Bindungen grundsätzlich verschieden sind von den additiven Bindungsenergien. Was die Erklärung der Unterschiede in den Trennungsenergien anbetrifft, so lassen sie sich zweifellos nicht allein auf den durch Mehrfachbindungen hervorgerufenen Gewinn der Molekülbruchstücke an „Resonanzenergie“ zurückführen; denn die C-Halogenbindungen erniedrigen die Trennungsenergie der C-C-Bindung noch stärker als beispielsweise die C=O-Doppelbindungen.

### 3. Äthylen und Acetylen.

a) Äthylen.  $D_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 442,0^*$  kcal [ $B_0$ -Wert von ROSSINI (234)].

Die Trennungsenergie der C-C-Doppelbindung ergibt sich aus  $D_0(\text{C}_2\text{H}_4) - 2D_0(\text{CH}_2)$  zu:  $D_0(\text{H}_2\text{C} \dots \text{CH}_2) = 158 \pm 10$  kcal. Die direkte Bestimmung dieser Dissoziationsenergie auf optischem Wege ist zur Zeit noch unsicher, da die Photochemie des Äthylens noch zu wenig untersucht ist [vgl. etwa GROTH (114)]. Der einzige Wert, der aus optischen

Messungen bisher angegeben wurde — PRICE (216) und HILGENDORFF (130) — folgt aus der Prädissoziationsgrenze bei  $1750 \text{ \AA} = 163 \text{ kcal}$  (HILGENDORFF gibt  $158,6 \text{ kcal}$  an) und stimmt mit unserem Wert gut überein.

Für die Bildung von Äthylen durch Zerfall von Alkylradikalen sind folgende Trennungsenergien aufzubringen:

$$\begin{aligned} D_0(\text{C}_2\text{H}_4 \dots \text{H}) &= 32,0 \pm 3 \text{ kcal,} \\ D_0(\text{C}_2\text{H}_4 \dots \text{CH}_3) &= 23,5 \pm 4 \text{ kcal,} \\ D_0(\text{C}_2\text{H}_4 \dots \text{C}_n\text{H}_{2n+1}) &= 22,0 \pm 4 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

Von besonderem Interesse ist der Primärprozeß bei der Hydrierung von Äthylen mit atomarem Wasserstoff. Wie v. WARTENBERG und SCHULTZE (294) fanden, verläuft diese Hydrierung mit durch elektrische Entladung erzeugten H-Atomen bei Zimmertemperatur ohne weiteres; die AE der Reaktion



kann daher nur gering sein. Zu demselben Ergebnis kommen JUNGERS und TAYLOR (141, 277), da sie bei der Hg-sensibilisierten Äthylenhydrierung nur sehr wenig Äthan, dafür aber hauptsächlich Butan finden. Sie machen hierfür den schnellen Verlauf obiger Reaktion bei Zimmertemperatur verantwortlich, wodurch die H-Atomkonzentration so weit herabgedrückt wird, daß die Reaktion (IV) des vorhergehenden Abschnittes:  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 = 2\text{CH}_3$  nur in geringem Maße erfolgen kann. In ähnlicher Weise erklären sie die bekannte hemmende Wirkung von Äthylenzusatz auf Kettenreaktionen, die über H-Atome verlaufen. Es ergibt sich somit, daß in diesem Falle die Rückreaktion einer zweifellos heteroelektronischen Spaltung im Gegensatz zu den Ausführungen auf S. 32 f., Abb. 3 so gut wie keine Aktivierungsenergie erfordert. Dies scheint eine typische Eigenschaft der Wasserstoffanlagerung an organische Mehrfachbindungen zu sein (bei der Hydrierung des Propylens ist dieselbe Erscheinung bekannt), wie weiter unten noch an dem Beispiel des CO gezeigt werden wird (S. 60).

b) Acetylen.  $D_0(\text{C}_2\text{H}_2) = 299,0^* \text{ kcal}^1$ .

Die Trennungsenergie der C-C-Dreifachbindung wird:  $D_0(\text{C}_2\text{H}_2) - 2D_0(\text{CH}) = 139,0 \text{ kcal}$ . HENKIN und BURTON (125) kommen auf demselben Wege zu  $137,9 \text{ kcal}$ . Mit diesem Wert als asymptotische Dissoziationsenergie der Potentialkurve des  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Grundzustandes können sie

<sup>1</sup>  $B_{298}(\text{C}_2\text{H}_2) = -54,2 \text{ kcal}$  [F. D. ROSSINI: Chem. Rev. 27, 1 (1940).]

$I_{298}(\text{C}_2\text{H}_2) = 2,4 \text{ kcal}$  [K. S. PITZER: Chem. Rev. 27, 39 (1940).]

Diese Veröffentlichungen wurden dem Verfasser erst während des Druckes vorliegender Arbeit zugänglich. Die von ROSSINI dort angegebenen Bildungswärmen  $B_{298}$  anderer Kohlenwasserstoffe sind mit den in dieser Arbeit benutzten Werten identisch (vgl. S. 11). Die von PITZER angegebenen Wärmeinhalte führen zu  $D_0$ -Werten, die von denen in Tabelle 9 von Propan an aufwärts um wenige Zehntel kcal abweichen, doch sind diese Differenzen für die Werte der abgeleiteten Trennungsenergien bedeutungslos.

alle bisherigen Ergebnisse über das  $C_2H_2$ -Spektrum in einem Potentialkurvenschema zusammenfassen und deuten.

Die wahren Trennungsenergien sowie die Trennungsenergien der schweren Acetylene, so wie sie sich aus den im LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebenen Normalfrequenzen berechnen, zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8. Trennungsenergien der Acetylene.

$D_0(C_2H_2)$	= 299,0*	$D_0(C_2HD)$	= 300,7*	$D_0(C_2D_2)$	= 302,4*
$D_0(CH)$	= 80,0			$D_0(CD)$	= 81,0
$D_0(HC...CH)$	= 139,0	$D_0(HC...CD)$	= 139,7	$D_0(DC...CD)$	= 140,4
$D_e(C_2XY)$	= 315,2*	$D_e(CX)$	= 84,0	$D_e(XC...CY)$	= 147,2

c) Die einfache und mehrfache C-C-Bindung. Für die C-C-Bindungen im Äthan, Äthylen und Acetylen ergaben sich folgende Werte:

$$D_0(H_3C...CH_3) = 94 \pm 5 \quad D_0(H_2C...CH_2) = 158 \pm 10 \quad D_0(HC...CH) = 139,0$$

$$D_e(H_3C...CH_3) = 97 \pm 7 \quad D_e(H_2C...CH_2) = 168 \pm 10 \quad D_e(HC...CH) = 147,2$$

Die Zweifachbindung ist also stärker als die Dreifachbindung. Um die Zweifachbindung entsprechend der bisher üblichen Anschauung zwischen die Einfach- und Dreifachbindung bei etwa 118 kcal einzugruppierten, wäre eine Erhöhung des  $D_0(CH_2)$ -Wertes um 20 kcal nötig. Es würden dann die stufenweisen Trennungsenergien im Methan die Werte 106,5; 79; 82; 80 kcal erhalten, die letzten drei H-Atome also gleich stark gebunden sein. Eine solche Änderung des  $D_0(CH_2)$ -Wertes ist zwar nicht völlig ausgeschlossen, würde jedoch allen bisherigen experimentellen Erfahrungen mit dem Methylenradikal widersprechen.

Die oben festgestellte Reihenfolge führt zu einer zwar nicht sicheren, so doch vielleicht interessanten Vermutung, wenn man sie mit dem Prinzip in Verbindung bringt, daß bei homologen Molekülen die Potentialmulden einander ähnlich verlaufen sollten, d. h., daß zwischen der Dissoziationsenergie und der Normalfrequenz bzw. der Kraftkonstante ein Parallelismus bestehen sollte, falls keine Durchkreuzungen der Potentialmulden vorkommen. Die Normalfrequenzen der C-C-Valenzschwingung sind:  $C_2H_6$ : 992  $cm^{-1}$ ;  $C_2H_4$ : 1621  $cm^{-1}$ ;  $C_2H_2$ : 1973  $cm^{-1}$ ; die Kraftkonstanten:  $C_2H_6$ : 5,62;  $C_2H_4$ : 8,67;  $C_2H_2$ : 15,6  $dyn/cm$  [KOHLRAUSCH (11)]. Die Tatsache  $D_0(HC...CH) < D_0(H_2C...CH_2)$  könnte darauf hinweisen, daß die Potentialmulde des Grundzustandes des  $C_2H_2$  von einer Abstoßungskurve durchkreuzt wird (vgl. Abb. 3). Dies würde bedeuten, daß die CH-Radikale im Grundzustand ( $^2\pi$ ) nicht ohne eine Elektronenumordnung — Eintritt der q-Valenzentartung des C-Atoms — zu dem Grundzustand des  $C_2H_2$  zusammentreten könnten. Hierdurch wäre auch erklärlich, daß die Dissoziationsstufe  $CH_2 \rightarrow CH + H$  die geringste Dissoziationsenergie im Methan benötigt. Dies ist jedoch, wie nochmals betont sei, nur eine Vermutung, allein gestützt durch die gefundenen Werte der Trennungsenergien.

#### 4. Höhere Kohlenwasserstoffe.

ROSSINI (232) hat festgestellt, daß die Bildungswärmen der einfachen, aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit mehr als 5 C-Atomen linear mit

der Zahl der C-Atome zunehmen, und zwar berechnet sich aus seinen Angaben die Zunahme der atomaren Bildungswärme je  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu  $\Delta(\text{CH}_2) = 232^*$  kcal. Die niederen Kohlenwasserstoffe haben größere Bildungswärmen, entsprechend größerer Stabilität. Für die Trennungsenergien sind daher ähnliche Verhältnisse zu erwarten, insbesondere muß die Trennungsenergie einer „inneren“ C-C-Bindung in höheren Kohlenwasserstoffen unabhängig sein von dem Ort der Trennstelle. Unter „innerer“ C-C-Bindung wird dabei eine solche verstanden, deren C-Atome um mindestens 2 weitere C-Atome von jedem Molekülende entfernt sind; die erste „innere“ C-C-Bindung tritt also im Hexan auf.

Es ist nun:

$$D_0(\text{H}_3\text{C}\dots\text{CH}_3) = 94 \pm 5 \text{ kcal.}$$

Aus  $D_0(\text{CH}_3)$ ,  $D_0(\text{C}_2\text{H}_5)$  und  $D_0(\text{C}_3\text{H}_8)$  folgt:

$$D_0(\text{H}_5\text{C}_2\dots\text{CH}_3) = 93 \pm 4 \text{ kcal.}$$

Aus  $D_0(\text{C}_2\text{H}_5)$  und  $D_0(\text{C}_4\text{H}_{10})$ :

$$D_0(\text{H}_5\text{C}_2\dots\text{C}_2\text{H}_5) = 91,5 \pm 6 \text{ kcal.}$$

Aus dieser Reihe extrapolieren wir für den Grenzwert der Trennungsenergie einer „inneren“ C-C-Bindung  $90 \pm 6$  kcal. Mit diesem Wert sowie  $D_0(\text{C}_6\text{H}_{14})$  und  $D_0(\text{C}_3\text{H}_8)$  folgt  $D_0(\text{C}_3\text{H}_7\dots\text{H}) = 101 \pm 3$  kcal<sup>1</sup>. Unter Hinzunahme der entsprechenden Werte beim Methan und Äthan extrapolieren wir hieraus:  $D_0(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\dots\text{H}) = 100 \pm 3$  kcal.

Die gesamten Ergebnisse für die normalen Paraffine sind in Tabelle 9 zusammengestellt [ $B_0$ -Werte von ROSSINI (232), vgl. Fußnote S. 41].

Was man aus reaktionskinetischen Versuchen bisher über die Trennungsenergien der höheren, gesättigten Paraffine aussagen kann, folgt aus einer Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls (575° C als Bezugstemperatur) bei STEACIE (262), aus der hervorgeht, daß die  $k$ -Werte von  $\text{CH}_4$  bis  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  deutlich zunehmen und weiterhin dann konstant bleiben. Hieraus schließt STEACIE: „Es ist wahrscheinlich, daß die Hauptursache für die steigende Zerfallsgeschwindigkeit tatsächlich in einer langsam abnehmenden Bindungsenergie zu finden ist, wenn wir die Reihe hinaufsteigen.“

Es sollen nun noch einige allgemeine (qualitative) Erfahrungen über die C-H- und C-C-Bindungen in Kohlenwasserstoffen zusammengestellt werden.

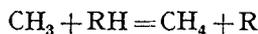
**a) C-H-Bindungen.** Eine experimentelle Methode zur Abschätzung von Trennungsenergien der C-H-Bindungen in verschiedenen Kohlenwasserstoffen ist von TAYLOR und Mitarbeitern ausgearbeitet worden.

<sup>1</sup> Kürzlich erhielten E. W. R. STEACIE und Mitarbeiter, J. chem. Phys. 9, 306 (1941) aus der Reaktion  $\text{Cd} (^3\text{P}_1) + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{CdH} + \text{C}_3\text{H}_7$ , die bei 310° C mit einer Quantenausbeute von  $\sim 0,6$  verläuft, eine obere Grenze von:  $D_0(\text{C}_3\text{H}_7\dots\text{H}) \leq 102,8$  kcal, die also unsere obige Abschätzung bestätigt.

Tabelle 9. Einfache, aliphatische Kohlenwasserstoffe.

	D <sub>0</sub>	Primäre C-H-Bindung		C-C-Bindungen			
		D <sub>0</sub>		D <sub>0</sub>		D <sub>0</sub>	D <sub>0</sub>
CH <sub>4</sub>	347,5*	106,5 ± 2,5	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	576,3*	102 ± 3	CH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub>	94 ± 5	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	807,7*	101 ± 3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...H	93 ± 4	—	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1039,4*	100 ± 3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ...H	92 ± 4	H <sub>5</sub> C <sub>3</sub> ...C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91,5 ± 6	—
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1271,2*	100 ± 3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ...H	91 ± 4	H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ...C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90,5 ± 4	—
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1503,1*	100 ± 3	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ...H	91 ± 4	H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> ...C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90 ± 4	H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ...C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	110,5 + 232* · n	100 ± 3	C <sub>n</sub> H <sub>2n-1</sub> ...CH <sub>3</sub>	91 ± 4	H <sub>2n-3</sub> C <sub>n-2</sub> ...C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90 ± 4	H <sub>2n-5</sub> C <sub>n-3</sub> ...C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
(n > 5)							

Man läßt hierbei aus Dimethylquecksilber photochemisch erzeugte CH<sub>3</sub>-Radikale auf den betreffenden Kohlenwasserstoff RH einwirken und ermittelt die Geschwindigkeit der in der Umsetzung



erfolgenden Methanbildung und ihre Temperaturabhängigkeit. Die hieraus folgende Aktivierungsenergie kann unter der Annahme, daß die Methylrekombination zu Äthan ohne AE verläuft<sup>1</sup>, mit der AE obiger Reaktion gleichgesetzt werden. Die Unterschiede dieser Aktivierungsenergien bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen lassen Rückschlüsse auf die Unterschiede in den Trennungsenergien der betreffenden C-H-Bindungen zu.

So schließen SMITH und TAYLOR (256) aus der Abnahme der AE bei steigender Zahl sekundärer und tertiärer H-Atome in gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf eine Abnahme der Trennungsenergien:

$$D_0(\text{R} \dots \text{H}_{\text{prim}}) - D_0(\text{R} \dots \text{H}_{\text{sec}}) = 2,5 \text{ kcal},$$

$$D_0(\text{R} \dots \text{H}_{\text{prim}}) - D_0(\text{R} \dots \text{H}_{\text{tert}}) = 4,0 \text{ kcal}.$$

Ähnliche Werte erhielt BRACKETT (49) aus den Ultrarotspektren flüssiger Kohlenwasserstoffe sowie EYRING (71) aus theoretischen Überlegungen.

Neuerdings haben TAYLOR und SMITH (281) diese Untersuchungen auch auf Propylen und aromatische Kohlenwasserstoffe ausgedehnt, nachdem schon TAYLOR und JUNGERS (279) das Verhalten von Äthylen gegenüber Methylradikalen studiert hatten. Es ergibt sich hiernach folgendes Bild:

*Äthylen.* Sehr viel geringere Methanbildung als bei gesättigten Paraffinen, wesentlich größere Trennungsenergie der C-H-Bindungen. Quantitative Aussagen sind wegen der überlagerten Polymerisationsreaktionen nicht möglich.

<sup>1</sup> Unter dieser Bedingung beruht die Temperaturabhängigkeit der stationären CH<sub>3</sub>-Konzentration allein auf dem Ablauf der Methanbildung.

*Propylen.*  $AE = 3$  kcal, gegenüber 8,3 kcal beim Äthan. Die Trennungsenergie der C-H-Bindungen des Methyls im Propylen ist daher um rund  $8,3 - 3 = 5,3$  kcal geringer als die der primären und damit noch kleiner als die der tertiären C-H-Bindungen in gesättigten Paraffinen. Die C-C-Doppelbindung schwächt also die  $\beta$ -ständigen C-H-Bindungen, das Allylradikal besitzt eine besondere Stabilität. Dasselbe folgt aus quantenmechanischen Überlegungen. Man darf vielleicht in Analogie zu der weiter unten zu besprechenden „Doppelbindungsregel“ schließen, daß der Einfluß der C-C-Doppelbindungen alternierender Art ist, indem er die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -ständigen C-H-Bindungen verstärkt, die  $\beta$ - und  $\delta$ -ständigen schwächt, wobei der Gesamteffekt mit steigender Entfernung von der Doppelbindung schnell abnimmt.

*Benzol.* Aktivierungsenergie wegen zu geringer Methanbildung nicht angebar. Jedenfalls wesentlich höhere Trennungsenergie der C-H-Bindungen als in gesättigten Paraffinen.

*Toluol.*  $AE = 5,6$  kcal. Damit entspricht die Trennungsenergie der C-H-Bindungen in der Methylgruppe des Toluols etwa der der sekundären C-H-Bindungen in gesättigten Paraffinen. Also auch hier Erniedrigung der Trennungsenergie  $\beta$ -ständiger C-H-Bindungen durch die Doppelbindungen der Phenylgruppe. Ein alternierender Effekt wie oben beim Propylen angedeutet ist ebenfalls zu erwarten. Die thermische Zersetzung von Toluol liefert nach HEIN und MESÉE (123) fast ausschließlich Benzyl + H (Nachweis mit Hg-Spiegeln), die Trennungsenergie der  $\beta$ -ständigen C-H-Bindung scheint also in diesem Falle noch geringer zu sein als die der  $\alpha$ -ständigen C-C-Bindung (vgl. unten).

*Diphenylmethan.* Aktivierungsenergie qualitativ noch geringer als beim Toluol; noch stärkere Herabsetzung der C-H-Trennungsenergie in der Methylengruppe.

Die Ergebnisse von TAYLOR und SMITH sind natürlich nur qualitativ zu bewerten, insbesondere, da sich auch bei der Photolyse von Dimethylquecksilber in  $N_2$ -Atmosphäre beträchtliche Mengen von Methan bilden, wahrscheinlich durch Wechselwirkung der  $CH_3$ -Radikale mit  $(CH_3)_2Hg$ . Sie stehen jedoch mit den sonstigen Erfahrungen und den theoretischen Aussagen über die Stärke der C-H-Bindungen in bester Übereinstimmung. Bei C-C-Dreifachbindungen dürften ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei den Doppelbindungen, doch reicht hier das vorliegende Material zu einer endgültigen Entscheidung noch nicht aus.

**b) C-C-Bindungen.** Die hervorstechendste Gesetzmäßigkeit bei den Trennungsenergien der C-C-Bindungen in Kohlenwasserstoffen ist die sog. „Doppelbindungsregel“, die durch v. BRAUN (50) und SCHMIDT (245) experimentell belegt und durch FÖRSTER (86) und HÜCKEL (135) quantenmechanisch verständlich gemacht wurde. Sie besagt, daß die C-C-Einfachbindungen in  $\alpha$ -Stellung zu Doppelbindungen verhältnismäßig schwer, die in  $\beta$ -Stellung verhältnismäßig leicht auseinandergerissen werden können. Die Methylgruppe im Propylen ist also fester gebunden, die im  $\alpha$ -Butylen schwächer als die endständigen  $CH_3$ -Gruppen gesättigter Paraffine. Mit steigender Kettenlänge nimmt der Effekt alternierend schnell ab. Denselben Einfluß hat die Phenylgruppe, wie die oben erwähnte thermische Zersetzung von Toluol zeigt, und wahrscheinlich auch die C-C-Dreifachbindung.

Auf den Unterschied der Trennungsenergien der C-C-Einfach- und Mehrfachbindungen wurde bereits früher (S. 42) eingegangen, ebenso auf die Erniedrigung der C-C-Einfachbindung im Äthan durch Substituenten (S. 40). Die sehr starke Erniedrigung dieser Trennungsenergie durch Substitution mehrerer Phenylgruppen wird weiter unten (S. 76 f.) ausführlich behandelt.

Eine weitere allgemeine Erfahrung besteht schließlich darin, daß die Trennungsenergie der C-C-Bindungen in gesättigten Ringen mit steigender Ringspannung abnimmt. So wird auf S. 51 die Aufspaltungsenergie des stark gespannten Cyclopropanringes zu größenordnungsmäßig 55 kcal abgeschätzt, während in den kaum gespannten Ringen des Cyclopentans und Cyclohexans die Spaltungsenergie den normalen Wert von etwa 90 kcal (vgl. Tabelle 9) besitzen dürfte. Im ungesättigten Ring des Benzols ist die Spaltungsenergie nach allen bisherigen Erfahrungen wesentlich höher, etwa zwischen der des Äthans und des Äthylens, anzunehmen.

## II. Halogenverbindungen.

### 1. Alkylhalogenide.

Mit den in den vorhergehenden Abschnitten berechneten atomaren Bildungswärmen der Alkylradikale und den Bildungswärmen von Halogeniden lassen sich nun eine große Reihe von Trennungsenergien der C-Hal-Bindungen berechnen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 10. Die entsprechenden Trennungsenergien der reinen Kohlenwasserstoffe sind zum Vergleich beigefügt.

Von den Fluoriden sind bisher keine Bildungswärmen bekannt; sie mußten daher weggelassen werden. Die thermochemischen Bildungswärmen der Methyl- und Äthylverbindungen sind BICHOWSKY und ROSSINI (1) entnommen, die der Propylhalogenide aus den im LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebenen Verbrennungswärmen berechnet. Zur Umrechnung auf den absoluten Nullpunkt sind die Wärmehalte der Halogenide den Werten gleichgesetzt worden, die ROSSINI (232) für die entsprechenden Kohlenwasserstoffe angibt. Die über die Halogenide vorliegenden Daten [STEVENSON und BEACH (270): CH<sub>3</sub>Cl; CH<sub>3</sub>Br] stimmen hiermit bis auf 0,15 kcal überein.

Tabelle 10. Alkylhalogenide.

	D <sub>0</sub>		D <sub>0</sub>		D <sub>0</sub>
CH <sub>3</sub>	241* ± 2,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	474* ± 3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	706,5* ± 3
CH <sub>3</sub> Cl	326,2*	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	558,0*	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	788,6*
CH <sub>3</sub> Br	312,5*	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	545,7*	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	775,8*
CH <sub>3</sub> J	298,1*	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	529,8*	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	(756,0*)
		D <sub>0</sub>		D <sub>0</sub>	
CH <sub>3</sub> ...H	106,5 ± 2,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...H	102 ± 3		
CH <sub>3</sub> ...Cl	85 ± 2,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...Cl	84 ± 3		
CH <sub>3</sub> ...Br	71,5 ± 2,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...Br	71,5 ± 3		
CH <sub>3</sub> ...J	57 ± 2,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...J	56 ± 3		

Tabelle 10. Alkylhalogenide (Fortsetzung).

	$D_0$	$n > 3$	$D_0$
$C_3H_7 \dots H$	$101 \pm 3$	$C_nH_{2n+1} \dots H$	$100 \pm 3$
$C_3H_7 \dots Cl$	$82 \pm 3$	$C_nH_{2n+1} \dots Cl$	$80 \pm 4$
$C_3H_7 \dots Br$	$69 \pm 3$	$C_nH_{2n+1} \dots Br$	$68 \pm 4$
$C_3H_7 \dots J$	$(49,5 \pm 3)$	$C_nH_{2n+1} \dots J$	$53 \pm 4$

Die Abtrennungsenergien der Halogenatome zeigen im allgemeinen denselben Gang wie die der H-Atome, nur treten hier, infolge der größeren Unsicherheit der thermochemischen Bildungswärmen, einige Unregelmäßigkeiten auf.

Der Wert für  $D_0(C_3H_7 \dots J)$  fällt ganz aus der Reihe;  $B_0(C_3H_7J)$  wurde aus der von BERTHELOT bestimmten Verbrennungswärme der flüssigen Substanz unter Zuhilfenahme der TROUTONSchen Regel für die Verdampfungswärme (8 kcal) berechnet, während alle anderen  $B_0$ -Werte auf Verbrennungswärmen von THOMSEN fußen.

Die Abtrennungsenergie eines J-Atoms aus Alkyljodiden wird seit den Untersuchungen von OGG (189) über die thermische Umsetzung von  $CH_3J$ ,  $C_2H_5J$  und  $C_3H_7J$  mit  $HJ$ , wie schon in der Einleitung erwähnt, im allgemeinen zu 43 kcal angenommen. Dieser Wert ergibt sich als Aktivierungsenergie des angenommenen, monomolekularen thermischen Zerfalls der Alkyljodide. Dem Zerfall sind jedoch die Reaktionen mit  $HJ$  überlagert, das Reaktionsschema wird daher verhältnismäßig kompliziert und kann nicht in allen Teilen als gesichert angesehen werden. Insbesondere erscheint die Möglichkeit einer Kettenreaktion nicht ausgeschlossen, wodurch die Differenz zwischen Aktivierungs- und Trennungsenergie (vgl. Tabelle 10) erklärt werden könnte. Diese Frage soll hier allerdings nur aufgeworfen werden; die Entscheidung wird erst durch neue Experimente möglich sein.

PORRET und GOODEAVE (214) schätzen aus der langwelligen Grenze der  $CH_3J$ -Absorption die Dissoziationsenergie von  $CH_3J = CH_3 + J$  zu 58 kcal, IREDALE (138) erhält aus den Kraftkonstanten mit Hilfe von Analogiebetrachtungen  $D(CH_3 \dots J) \geq 52$  kcal; beides in Übereinstimmung mit unseren Werten.

Ferner stehen die in Tabelle 10 in den senkrechten und horizontalen Reihen auftretenden Gänge in den Trennungsenergien in Einklang mit den von POLANYI und Mitarbeitern (121) festgestellten Reaktionsgeschwindigkeiten der Halogendämpfe mit Na-Dampf (Methode der verdünnten Flammen). Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit abnehmender Trennungsenergie zu. Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit wird auch in der Reihe: primär, sekundär, tertiär gebundenes Cl-Atom gefunden, auch hier verhalten sich also die Trennungsenergien der C-Hal-Bindungen ähnlich wie die der C-H-Bindungen.

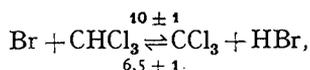
Auf die ausführlichen Untersuchungen SCHJÄNBERGS (240, 241) über den konstitutiven Einfluß der Karbonylgruppe in Säuren und Estern auf die C-Cl-Bindung an Hand der Verbrennungswärmen, sowie auf die theoretischen Betrachtungen HUKUMOTOS (137) über die langwelligen Grenzen der

kontinuierlichen Absorption von Alkylhalogeniden kann hier nur hingewiesen werden, die Ergebnisse betreffs der Trennungsenergien sind lediglich qualitativer Natur.

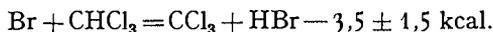
## 2. Die chlorierten Methane.

Die in diesem und in den nächsten Abschnitten benutzten Aktivierungsenergien gehen vorzugsweise auf die Untersuchungen von SCHUMACHER und Mitarbeitern zurück und fußen auf den in diesen Arbeiten entwickelten Reaktionsfolgen für photochemische Umsetzungen zwischen aliphatischen Verbindungen und Halogenen. Diese Reaktionsschemata lassen sich, wie SCHUMACHER kürzlich zeigte (242, 243), weitgehend systematisieren und in gegenseitige Beziehung bringen, so daß sie mit zu den sichersten Ergebnissen der heutigen Reaktionskinetik gezählt werden können. Die in diesem Abschnitt benutzten thermochemischen Bildungswärmen sind von BICHOWSKY und ROSSINI (1), die Wärmeinhalte  $I_{298}$  von STEVENSON und BEACH (270).

Aus der photochemischen Bildung von  $\text{CCl}_3\text{Br}$  aus Chloroform und Brom [BRAUNWARTH und SCHUMACHER (51)] folgen die Aktivierungsenergien der Reaktion:



also:



Mit  $D_0(\text{CHCl}_3) = 284,5^*$  und  $D_0(\text{HBr}) = 86,7$  folgt:

$$D_0(\text{CCl}_3) = 194,3^* \pm 1,5 \text{ kcal.}$$

Ein zweiter Weg zu  $D_0(\text{CCl}_3)$  geht von der Reaktion  $\text{Cl} + \text{CHCl}_3 = \text{CCl}_3 + \text{HCl}$  aus. Für die Wärmetönung dieser Umsetzung nehmen SCHUMACHER und WOLFF (253) bei der photochemischen Chlorierung von Chloroform (50—70° C) sowie TAYLOR und HAUSON (276) bei der thermischen Chlorierung (260—320° C)  $Q = +13$  kcal an. Die Versuchsergebnisse beider Arbeiten sind mit den hieraus weiter abgeleiteten Wärmetönungen und Aktivierungsenergien in Einklang. Mit  $D_0(\text{HCl}) = 102,1$  [HERZBERG (7)] berechnet sich hiernach (wenn man die geringe Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung vernachlässigt):

$$D_0(\text{CCl}_3) = 195,4^* \text{ kcal.}$$

Wir nehmen  $195 \pm 2$  kcal als wahrscheinlichsten Wert. Hieraus lassen sich  $D_0(\text{CCl}_3 \dots \text{H})$  und  $D_0(\text{CCl}_3 \dots \text{Cl})$  berechnen; andererseits sind  $D_0(\text{CH}_3 \dots \text{H})$  und  $D_0(\text{CH}_3 \dots \text{Cl})$  bereits bekannt. Weiterhin folgt aus den Untersuchungen von POLANYI und Mitarbeitern (122, 121, 61), daß bei den Umsetzungen von chlorierten Methanen mit Na- und mit H-Atomen die Aktivierungsenergien mit steigender Cl-Zahl im Methan stetig abnehmen. Man wird also auch die Trennungsenergien der zwischenliegenden Methanchloride, wie  $D_0(\text{CHCl}_2 \dots \text{H})$  usw. leicht und sicher

interpolieren können. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 11. Die Abtrennungenergie der H-Atome wie auch der Cl-Atome nimmt mit steigendem Cl-Gehalt stetig ab, es ist schließlich  $D_0(\text{CCl}_3 \dots \text{H}) \simeq D_0(\text{CH}_3 \dots \text{Cl})$ .

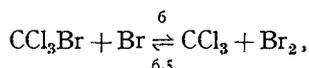
Tabelle 11. Trennungsenergien in chlorierten Methanen.

$D_0(\text{CH}_3 \dots \text{H})$	$106,5 \pm 2,5$	$D_0(\text{CH}_3 \dots \text{Cl})$	$85 \pm 2,5$
$D_0(\text{CH}_2\text{Cl} \dots \text{H})$	$99 \pm 4^1$	$D_0(\text{CH}_2\text{Cl} \dots \text{Cl})$	$78 \pm 4^1$
$D_0(\text{CHCl}_2 \dots \text{H})$	$93 \pm 4^1$	$D_0(\text{CHCl}_2 \dots \text{Cl})$	$73 \pm 4^1$
$D_0(\text{CCl}_3 \dots \text{H})$	$89,5 \pm 2$	$D_0(\text{CCl}_3 \dots \text{Cl})$	$69,5 \pm 2$
$D_0(\text{CHCl}_3)$	$284,5^*$	$D_0(\text{CCl}_4)$	$264,5^*$

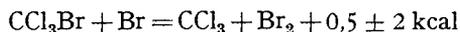
<sup>1</sup> Interpoliert.

Es tritt also durch den Einbau von Cl an die Stelle der H-Atome eine Auflockerung des *gesamten* Moleküls ein. Dieselbe Erscheinung beobachteten HARENAPE, STEVELS und WARHUST (118) mit der Methode der hochverdünnten Flammen an gemischt halogenierten Methanen: Einführung eines Halogenatoms geringer Trennungsenergie lockert den gesamten Bindungszustand des Moleküls und umgekehrt. Parallel den Änderungen der Trennungsenergien verlaufen bei diesen Molekülen die Kraftkonstanten der C-Hal-Valenzschwingungen [HELLER und POLANYI (124)] und die Polarisierbarkeiten (Atomrefraktionen) der C-Hal-Bindungen (118).

FRANKE und SCHUMACHER (84) erhalten bei der photochemischen Oxydation von *Trichlorbrommethan* die Aktivierungsenergien:



also:



(Fehlergrenze geschätzt). Mit Hilfe der bisher anscheinend noch nicht gemessenen thermochemischen Bildungswärme von  $\text{CCl}_3\text{Br}$  könnte man hieraus  $D_0(\text{CCl}_3)$  ein drittes Mal bestimmen. So folgt hieraus lediglich:

$$D_0(\text{CCl}_3 \dots \text{Br}) = 45 \pm 2 \text{ kcal.}$$

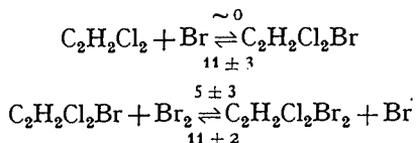
### 3. Halogensubstituierte Äthane.

Die thermochemische Bildungswärme des *Hexachloräthans* schätzen BICHOWSKY und ROSSINI (1) zu 37 kcal, ein Wert, der sicher innerhalb  $\pm 5$  kcal zutrifft. Nimmt man  $I_{298}(\text{C}_2\text{Cl}_6) = 5$  kcal an, so wird  $D_0(\text{C}_2\text{Cl}_6) = 456^* \pm 5$  kcal. Mit  $D_0(\text{CCl}_3) = 195^* \pm 2$  wird hieraus:

$$D_0(\text{Cl}_3\text{C} \dots \text{CCl}_3) = 66 \pm 7 \text{ kcal.}$$

Die C-C-Trennungsenergie im Hexachloräthan ist also um rund 30 kcal kleiner als im Äthan!

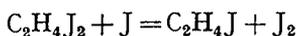
Für die Reaktionen bei der Bromierung von *Trans-Dichloräthylen* erhalten MÜLLER und SCHUMACHER (174) die Aktivierungsenergien:



(die Fehlergrenzen sind vom Verfasser geschätzt). Für die erste Reaktion ergibt sich somit eine Wärmetönung von  $+11 \pm 3$  kcal, für die zweite  $+6 \pm 3,5$  kcal. Hieraus berechnen sich die Trennungsgenergien:

$$\begin{aligned} D_0(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 \dots \text{Br}) &= 11 \pm 3 \text{ kcal}^1 \\ D_0(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br} \dots \text{Br}) &= 51,5 \pm 3,5 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

Für die Reaktion des *Äthylenjodids* mit J-Atomen:

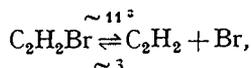


berechnet. SCHUMACHER (246) aus den Messungen von POLLISSAR (212) — thermischer Zerfall von  $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$  in  $\text{CCl}_4$ -Lösung — eine AE von  $11,5 \pm 2$  kcal. Später untersuchen SCHUMACHER und WIIG (252) den photochemischen Zerfall in  $\text{CCl}_4$ -Lösung und finden  $\text{AE} = 11,8$  kcal. ARNOLD und KISTIAKOWSKY (20) stellen beim thermischen Zerfall des Äthylenjodids in Gasphase ebenfalls  $\text{AE} = 11,8 \pm 3$  kcal fest. Rechnen wir mit  $11,5 \pm 2$ , und nehmen für die Rückreaktion den wahrscheinlichen Wert von  $4 \pm 3$  kcal an<sup>2</sup>, so ergibt sich die Wärmetönung obiger Reaktion zu  $-6,5 \pm 3,5$  kcal bei  $0^\circ$  abs. Andererseits wird die Wärmetönung der Reaktion  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{J}_{2(\text{g})} = \text{C}_2\text{H}_4\text{J}_{2(\text{g})}$  von CUTHBERTSON und KISTIAKOWSKY (65) aus Gleichgewichtsmessungen zu  $13,4 \pm 0,5$  kcal (bei Zimmertemperatur) angegeben. Mit  $I_{298}(\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2) = 4 \pm 1$  ergibt dies  $12,5 \pm 1$  kcal bei  $0^\circ$  abs. Aus den gegebenen Daten berechnen sich die Trennungsgenergien:

$$\begin{aligned} D_0(\text{C}_2\text{H}_4\text{J} \dots \text{J}) &= 43 \pm 3,5 \text{ kcal,} \\ D_0(\text{C}_2\text{H}_4 \dots \text{J}) &= 5 \pm 3,5 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

#### 4. Acetylenbromid.

Bei der Photobromierung von Acetylen erhalten MÜLLER und SCHUMACHER (178):



<sup>1</sup> In der kürzlich erschienenen Zusammenfassung (249), Tabelle 2, S. 504, gibt SCHUMACHER als Aktivierungsenergie  $14 \pm 3$  kcal an, womit sich:  $D_0(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 \dots \text{Br}) = 14 \pm 3$  ergibt.

<sup>2</sup> Vgl. die Zusammenstellung der AE ähnlicher Reaktionen bei SCHUMACHER (249), Tabelle 2.

<sup>3</sup> In der zusammenfassenden Veröffentlichung (249) gibt SCHUMACHER hierfür  $14 \pm 3$  an. Da er dort aber gleichzeitig für  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br} + \text{Br} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Br}_2$   $\text{AE} = 7,5 \pm 2,5$  angibt, erhöht sich die AE der obigen Rückreaktion auf  $6 \pm 3$ , so daß die Abtrennungenergie unverändert bleibt.

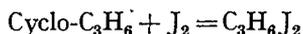
woraus

$$D_0(\text{C}_2\text{H}_2\dots\text{Br}) = 8 \pm 4 \text{ kcal}$$

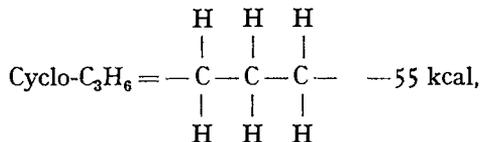
(Fehlergrenzen vom Verfasser geschätzt). Die Abtrennungsenergie des ersten Br-Atoms im  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$  läßt sich erst berechnen, wenn die thermochemische Bildungswärme des Acetylenbromids bekannt ist.

### 5. 1,3-Dijodpropan (Cyclopropan-Ring).

OGG und PRIEST (190) erhalten für die ringspaltende Reaktion:



aus Gleichgewichtsmessungen zwischen  $255^\circ$  und  $280^\circ \text{C}$  eine Wärmetönung von  $+17,2 \pm 4 \text{ kcal}$ . Nimmt man für die Abtrennungsenergie der beiden an den Enden der  $\text{C}_3$ -Kette stehenden J-Atome den aus Tabelle 10 folgenden Wert von je  $54 \text{ kcal}$  — was größenordnungsmäßig sicher zulässig ist — so erhält man für die Aufspaltung einer C-C-Bindung im Cyclopropan:



also einen um  $40 \text{ kcal}$  kleineren Wert als im n-Propan<sup>1</sup>.

### III. Aliphatische Alkohole.

Die Trennungsenergie des OH-Radikals kann heute noch nicht genauer als zu  $D_0(\text{OH}) = 99 \pm 2 \text{ kcal}$  angegeben werden (vgl. die ausführliche Diskussion auf S. 63 f.). Die thermochemischen Bildungswärmen der normalen aliphatischen Alkohole wurden von ROSSINI (233) kritisch zusammengestellt und auf  $0^\circ \text{ abs.}$  umgerechnet. Aus seinen Werten, dem obigen Wert für  $D_0(\text{OH})$  und den atomaren Bildungswärmen der Alkylradikale berechnen sich die Werte der Tabelle 12. Die Abtrennungsenergie der Hydroxylgruppe nimmt demnach mit steigender C-Atomzahl zu, umgekehrt wie die Abtrennungsenergie der H-Atome. Die niederen Alkohole sind daher unstabiler als die höheren. Dies ergibt sich auch direkt aus den Bildungswärmen, Tabelle 12, da diese für die niederen

Tabelle 12. Abtrennungsenergie der Hydroxylgruppe aus den aliphatischen Alkoholen.

$D_0(\text{CH}_3\text{OH})$	$= 436,0^*$	$D_0(\text{CH}_3\dots\text{OH})$	$= 96 \pm 3$
$D_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$	$= 670,7^*$	$D_0(\text{C}_2\text{H}_5\dots\text{OH})$	$= 97,5 \pm 3,5$
$D_0(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$	$= 903,3^*$	$D_0(\text{C}_3\text{H}_7\dots\text{OH})$	$= 97,5 \pm 3,5$
$D_0(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})$	$= 1135,7^*$	$D_0(\text{C}_4\text{H}_9\dots\text{OH})$	$= 97,5 \pm 3,5$
$D_0(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH})$	$= 1368,0^*$	$D_0(\text{C}_5\text{H}_{11}\dots\text{OH})$	$= 98 \pm 3,5$
$D_0(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH})$	$= 207,7 + 232^* \cdot n$ (mit $n > 5$ )	$D_0(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\dots\text{OH})$	$= 98 \pm 3,5$

<sup>1</sup> OGG und PRIEST erhalten mit  $D(\text{C}\dots\text{J}) = 43 \text{ kcal}$  den unwahrscheinlich geringen Wert von  $33 \text{ kcal}$ .

Alkohole kleiner sind, als sich nach der linearen Beziehung für die höheren Alkohole ergibt [vgl. auch ROSSINI (233, 235)].

#### IV. Aliphatische Äther und Thioäther.

Eine Methode zur Abschätzung der atomaren Bildungswärmen der R-O- bzw. R-S-Radikale hat sich bisher noch nicht finden lassen (s. u.). Wir können daher hier nur die Trennungsenergien für gleichzeitige Abtrennung *beider* Alkylgruppen unter Zurücklassung eines O- bzw. S-Atoms angeben. — Bei der Berechnung wurden die Wärmeinhalte  $I_{298}$  gleich denen der Kohlenwasserstoffe [ROSSINI (232)] gesetzt, die ein C-Atom mehr enthalten als die betreffenden Äther.

*Dimethyläther*:  $D_0[(CH_3)_2O] = 660^* \text{ kcal}$  [ $B_{291}$  von BICHOWSKY und ROSSINI (1)].

$$D_0(H_3C \dots O \dots CH_3) = 178 \pm 5 \text{ kcal.}$$

*Diäthyläther*:  $D_0[(C_2H_5)_2O] = 1126^* \text{ kcal}$  (aus der im LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebenen Verbrennungswärme).

$$D_0(H_5C_2 \dots O \dots C_2H_5) = 178 \pm 6 \text{ kcal.}$$

*Dimethylthioäther*:  $D_0[(CH_3)_2S] = 617,5^* \pm 2,5 \text{ kcal}$  [ $B_{291}$  von BICHOWSKY und ROSSINI (1)].

$$D_0(H_3C \dots S \dots CH_3) = 135,5 \pm 5,5 \text{ kcal.}$$

*Diäthylthioäther*:  $D_0[(C_2H_5)_2S] = 1080^* \pm 2,5 \text{ kcal}$  (aus der im LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebenen Verbrennungswärme).

$$D_0(H_5C_2 \dots S \dots C_2H_5) = 132 \pm 6,5 \text{ kcal.}$$

Die Trennungsenergien in den gemischten und höheren Äthern sind, wie die Berechnungen zeigten, von ähnlicher Größe.

Einen Ausgangspunkt zur Berechnung der atomaren Bildungswärme der R-O-Radikale könnte man in den Ergebnissen des von STEACIE und Mitarbeitern (264) untersuchten thermischen Zerfalls der Alkylnitrite vermuten. Der Zerfall verläuft nach diesen Autoren unimolekular, der geschwindigkeitsbestimmende Primärschritt ist:  $RONO = RO + NO$ . Es schließen sich nur noch zwei Folgereaktionen an (keine Kette) [vgl. SCHUMACHER (17), S. 201]. Die AE wurde vom Methyl- bis zum Butylnitrit zu 37 kcal gefunden. Man kann nun diese AE nach Gl. (2) S. 9 gleich der Trennungsenergie des Primärschritts:  $D_0(RO \dots NO) = 37 \text{ kcal}$  setzen, wenn man die AE der Rückreaktion und die geringe Temperaturabhängigkeit der Trennungsenergie vernachlässigt. Nimmt man beispielsweise Äthylnitrit, so wird  $D_0(C_2H_5ONO) = 731,5^* \pm 1,5 \text{ kcal}$  [ $B_{291}$  von BICHOWSKY und ROSSINI (1),  $I_{291} = 4,5 \pm 1,5$  geschätzt]. Mit  $D_0(NO) = 122$  [HERZBERG (6)] wird hieraus:  $D_0(C_2H_5O) = 731,5^* - 122 - 37 = 572,5^* \pm 1,5 \text{ kcal}$ .  $D_0(C_2H_5) = 474^* \pm 3 \text{ kcal}$  liefert:  $D_0(C_2H_5 \dots O) = 98,5 \pm 3,5 \text{ kcal}$ . Für die Abtrennung *beider* Äthylgruppen werden nach obigem  $178 \pm 6 \text{ kcal}$  benötigt, so daß für die Abtrennung der ersten nur  $80 \pm 7 \text{ kcal}$  bleiben. Dieses Resultat ist nach allen analogen Fällen unverständlich. Es muß daher die Trennungsenergie  $RO \dots NO$  um mindestens 10 kcal größer sein als 37. Diese erhebliche Differenz weist darauf

hin, ebenso wie in dem oben besprochenen Fall der Alkyljodide, daß auch hier der Reaktionsmechanismus einer Nachprüfung bedarf [vgl. TRAVERS (287)].

## V. Aldehyde.

### 1. Formaldehyd.

$D_0(\text{H}_2\text{CO}) = 314,3^* \text{ kcal}$ ;  $D_0(\text{H}\dots\text{CO}\dots\text{H}) = 103,5 \text{ kcal}$  [ $B_0$ -Wert von STEVENSON und BEACH (270)].

Da über den Zerfall und die Trennungsenergien des Formaldehyds eine ganze Reihe sich zum Teil widersprechender Untersuchungsergebnisse vorliegen, sollen die entscheidenden Arbeiten von GORIN gleich vorgezogen werden. GORIN findet (107), daß noch bei Einstrahlung von  $3650 \text{ \AA} = 78 \text{ kcal}$  Formaldehyd zu 70% in  $\text{H} + \text{HCO}$  zerfällt (H-Atome durch HJ-Bildung mit gleichzeitig anwesendem  $\text{J}_2^1$  quantitativ nachgewiesen), die restlichen 30% zerfallen in  $\text{H}_2 + \text{CO}$  (Quantenausbeute insgesamt = 1). Dies ergibt einen Maximalwert:  $D_0(\text{H}\dots\text{HCO}) \leq 78 \text{ kcal}$ . Beim photochemischen Zerfall von Acetaldehyd ( $3130 \text{ \AA}$ ) in Gegenwart von  $\text{J}_2$ , der zum Teil über  $\text{CH}_3 + \text{HCO}$  verläuft, bildet sich nur wenig HJ, da die HCO-Radikale hauptsächlich über  $2\text{HCO} = \text{H}_2\text{CO} + \text{CO}$  abreaagieren. Hieraus berechnet GORIN für die Zerfallsreaktion  $\text{HCO} = \text{H} + \text{CO}$   $\text{AE} \geq 20 \text{ kcal}$ .

In einer weiteren Arbeit über den Photozerfall von Acetaldehyd in Gegenwart von Joddampf (108, 109) erhält GORIN aus der Temperaturabhängigkeit des Quotienten  $\frac{\text{HJ}}{\text{CH}_3\text{J}}$  ( $100\text{--}130^\circ \text{ C}$ ) für die Dissoziationsenergie des HCO einen Minimalwert von  $D_0(\text{H}\dots\text{CO}) \geq 26 \pm 2 \text{ kcal}$ . Während die  $\text{CH}_3\text{J}$ -Bildung gemäß  $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu = \text{CH}_3 + \text{HCO}$ ;  $\text{CH}_3 + \text{J}_2 = \text{CH}_3\text{J} + \text{J}$  bereits bei Zimmertemperatur quantitativ erfolgt (die Quantenausbeuten der  $\text{CH}_3\text{J}$ -Bildung und der gleichzeitig erfolgenden  $\text{CH}_4$ -Bildung sind unabhängig von Temperatur, Druck und Lichtintensität und geben zusammen 1), wird die Bildung von HJ gemäß  $\text{HCO} = \text{H} + \text{CO}$ ;  $\text{H} + \text{J}_2 = \text{HJ} + \text{J}$  und  $\text{HCO} + \text{J}_2 = \text{HJ} + \text{CO} + \text{J}$  erst bei  $100^\circ \text{ C}$  merklich. Da die Summe von 78 und 26 kcal gerade gleich  $D_0(\text{H}\dots\text{CO}\dots\text{H})$ , identifiziert GORIN diese Werte mit den Abtrennungsenergien des ersten und zweiten H-Atoms aus dem Formaldehyd.

Einige Jahre vorher hatte MECKE (168) aus einer Prädissoziation des  $\text{H}_2\text{CO}$  die Abtrennungsenergie  $D_0(\text{H}\dots\text{HCO})$  zu 107 und  $D_0(\text{H}\dots\text{CO})$  zu  $-4 \text{ kcal}$  (!) ermittelt. Wenig später reduzierte er den Wert für  $D_0(\text{H}\dots\text{HCO})$  auf  $90\text{--}105 \text{ kcal}$  (169).

Unter dem Eindruck dieser Werte nahmen FRANKENBURGER und Mitarbeiter (88) sowie FARKAS und SACHSSE (77) bei ihren Untersuchungen über die photochemische Vereinigung von  $\text{H}_2$  und CO das Formylradikal HCO als ganz labiles Molekül an, das schon wenig oberhalb Zimmertemperatur dissoziiert. Ihre Ergebnisse lassen sich jedoch

<sup>1</sup> Die Absorption von  $\text{J}_2$ -Dampf ist in diesem Gebiet vernachlässigbar.

ebensogut durch ein im Sinne GORINs stabiles HCO erklären, doch soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Schon vor GORIN fanden NORRISH und KIRKBRIDE (187), daß Formaldehyd sich schon bei Bestrahlung mit 3650 Å zu H<sub>2</sub> und CO zersetzt (Quantenausbeute 0,6). Unter dem Eindruck der von MECKE angegebenen Werte nahmen sie jedoch zusätzliche Stoßaktivierung: CH<sub>2</sub>O\* + X = H<sub>2</sub> + CO + X als für die Dissoziation erforderlich an (vgl. auch die Diskussion bei LÖCKER und PATAT (163)).

PATAT (195, 163) versucht den bei Belichtungsenergien  $\lambda > 2750$  Å (105 kcal; Einsetzen der Prädissoziation) eintretenden Zerfall des H<sub>2</sub>CO dadurch zu erklären, daß sich hierbei die H<sub>2</sub>-Bildung schon im schwingenden H<sub>2</sub>CO-Molekül vorbereitet und dadurch die Abtrennenergie der H-Atome unter den MECKESchen Wert herabdrückt. Mit  $\lambda < 2750$  Å kann er nämlich durch Reaktion mit O<sub>2</sub> H-Atome nachweisen, während er mit  $\lambda > 2750$  Å keine mehr findet. Nun zeigten CARRUTHERS und NORRISH (56), daß sich unter diesen Versuchsbedingungen Ameisensäure bildet, die dann selbst wieder photochemisch zerfällt, so daß die Ergebnisse PATATS betreffs der H-Atome nicht zwingend sind.

VON MÜFFLING und MAESS (177) können eine zwischen photochemischen Versuchen von AKEROYD und NORRISH (18) und von GEIB (94) betreffs der AE der Reaktion  $H + H_2CO = H_2 + HCO$  aufgetretene Diskrepanz dadurch klären, daß sie für das HCO eine ähnliche Stabilität annehmen, wie sie GORIN angibt.

Bei der photochemischen Zersetzung des Acetaldehyds erhält BURTON mit der Metallspiegelmethode zunächst bei Zimmertemperatur (52), später bei 100° C (53) CH<sub>3</sub>-Radikale, es gelingt ihm aber nicht, H-Atome nachzuweisen. Er schließt daraus, daß die HCO-Radikale bei 100° C noch so stabil sind, daß ihre Dissoziation gegenüber Reaktionen wie  $2HCO = H_2 + 2CO$  zu vernachlässigen ist.

Weitere Hinweise auf die Stabilität des HCO-Radikals sind in den Ergebnissen von GROTH und Mitarbeitern über die photochemischen Reaktionen in H<sub>2</sub>-CO-Gemischen (74) und schließlich in der Tatsache enthalten, daß es VAIDYA (289) gelungen ist, in der in Luft brennenden Äthylenflamme ein bisher unbekanntes Bandenspektrum zu entdecken, das höchstwahrscheinlich dem HCO zuzuschreiben ist<sup>1</sup> [vgl. PEARSON und Mitarbeiter (24)].

Der *thermische Zerfall* des Formaldehyds verläuft nicht über Radikale [PATAT und SACHSSE (200); STEACIE und ALEXANDER (263)]. Dies besagt natürlich nichts gegen die beim photochemischen Zerfall bei wesentlich tieferen Temperaturen von GORIN u. a. festgestellten Ergebnisse.

<sup>1</sup> Während der Drucklegung erschien eine Arbeit von K. H. GEIB [Z. Elektrochem. 47, 275 (1941)], in der er in Flammen von leichtem und schwerem Acetylen eine Isotopenverschiebung der von VAIDYA beobachteten Banden feststellen und damit obige Deutung stützen konnte.

Es liegt somit bisher kein Versuchsergebnis vor, das den von GORIN angegebenen Werten notwendigerweise widerspricht. Vor der endgültigen Stellungnahme sollen jedoch die Ergebnisse über den Zerfall des Acetaldehyds noch kurz dargestellt werden.

## 2. Acetaldehyd.

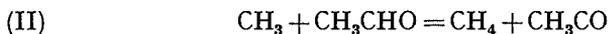
$D_0(\text{CH}_3\text{CHO}) = 555,7^* \text{ kcal}$  [ $B_{291}$  von BICHOWSKY und ROSSINI (1)].

Beim *photochemischen Zerfall* des Acetaldehyds scheint der Sachverhalt, daß der Primärschritt wenigstens zum Teil unter Sprengung der C-C-Bindung vor sich geht:



heute gesichert zu sein. Während die älteren Arbeiten von NORRISH und Mitarbeitern (147, 184) sowie von WEST (298) auf den alleinigen Primärschritt  $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu = \text{CH}_3 + \text{CO}$  hinweisen, sind die Ergebnisse von a) LEERMAKERS (156), AKEROYD und NORRISH (18), MITCHELL und HINSHELWOOD (173): Quantenausbeuten von  $10^2$  bis  $10^3$  bei höherer Temperatur; b) BLACET und Mitarbeitern (38, 39): Nachweis von  $\text{H}_2$  unter den Endprodukten; c) PATAT (196), PEARSON und PURCELL (209): Nachweis von  $\text{CH}_3$ -Radikalen; d) MITCHELL und HINSHELWOOD (173): Hemmung durch NO — nur durch Radikalbildung im Primärschritt zu erklären. Auch NORRISH (185) schließt sich neuerdings der Ansicht eines wenigstens teilweisen Radikalzerfalls bei der Photolyse des Acetaldehyds an; ROLLEFSON (229) kommt nach eingehender Diskussion der Versuchsergebnisse zu dem Schluß, daß der Anteil des Radikalzerfalles am Primärprozeß eine Funktion der Lichtfrequenz sei und mit abnehmender Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes zunehme. Die größte Wellenlänge, mit der noch Radikalzerfall (durch  $\text{H}_2$ -Bildung) nachgewiesen wurde, ist  $3340 \text{ \AA} = 85,5 \text{ kcal}$  [BLACET und VOLMAN (39)]. Es ist also sicher  $D_0(\text{CH}_3\text{...CHO}) \leq 85,5 \text{ kcal}$ . Aus der langwelligen Grenze einer im  $\text{CH}_3\text{CHO}$ -Spektrum auftretenden Prädissoziation bei  $\sim 3500 \text{ \AA}$  läßt sich, wenn man sie mit dem photochemischen Primärprozeß in Verbindung bringt [LEERMAKERS (156), v. MÜFFLING und MAESS (179), DAVIS und BURTON (66)],  $D_0(\text{CH}_3\text{...CHO}) \leq 80 \text{ kcal}$  ableiten.

Als auf den Primärschritt (I) folgende, ketteneinleitende Reaktion wird allgemein



angenommen. Die Reaktionen der Formylradikale — von denen GRAHAME und ROLLEFSON (113) durch besondere Versuche annehmen, daß sie bei  $200^\circ \text{ C}$  noch stabil sein können — führen über:  $\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$  bzw.  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CO}$  bzw.  $\text{CH}_3 + (\text{CHO})_2$  wieder zu Methylradikalen, so daß diese auf jeden Fall die Kettenträger sind [vgl. GRAHAME und ROLLEFSON (113)].

Als Gesamtaktivierungsenergie des photochemischen Zerfalls,  $AE_{ph}$ , wurde gefunden: LEERMAKERS (156) 10 kcal, AKEROYD und NORRISH (18) 9,8 kcal, GRAHAME und ROLLEFSON (113) 8,6 kcal. Aus ihren Versuchen über die Herabsetzung der Quantenausbeute durch NO-Zusatz berechnen MITCHELL und HINSHELWOOD (173) die Stoßausbeute der Reaktion (II) und hieraus mit einem sterischen Faktor von 1 eine AE von 9,9 kcal. Diese AE wird von den Autoren unter der Annahme, daß die Aktivierungsenergien der anderen auftretenden Reaktionen zu vernachlässigen sind, mit der Aktivierungsenergie des Gesamtzerfalls  $AE_{ph}$  identifiziert [vgl. auch v. MÜFFLING und MAESS (177)]. Wir möchten dagegen etwas vorsichtiger:

$$AE(II) = AE_{ph} + \Delta AE_{ph}$$

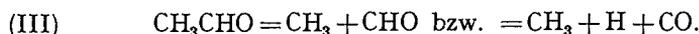
schreiben, wobei  $\Delta AE_{ph}$  im wesentlichen den Einfluß der Kettenabbruchreaktionen beim photochemischen Zerfall berücksichtigt.

Über den *thermischen Zerfall* des Acetaldehyds gehen die Meinungen heute noch auseinander. Auf einen Radikalkettenzerfall weisen die Ergebnisse von RICE und JOHNSTON (224) sowie PATAT und SACHSSE (202, 201, 197) hin, die beim thermischen Zerfall  $CH_3$ -Radikale nachgewiesen haben, die Resultate von ALLEN und SICKMANN (19), die durch Einführung von  $CH_3$ -Radikalen (thermische Zersetzung von Azomethan) unterhalb der Temperaturen des thermischen Eigenzerfalls einen Kettenzerfall induzieren konnten und schließlich die Ergebnisse von FLETCHER (82, 84), dem es gelang, den thermischen Eigenzerfall durch Zugabe von Äthylenoxyd — das bei der thermischen Zersetzung Radikale liefert — erheblich zu beschleunigen. Dies ist jedoch noch kein bündiger Beweis dafür, daß der thermische Zerfall tatsächlich über Radikale erfolgt. Andererseits finden nämlich HINSHELWOOD und STAVELEY (132) keine Beeinflussung des thermischen Zerfalls durch NO-Zusatz — im Gegensatz zum photochemischen —, woraus sie, sowie SCHUMACHER (17), auf einen Zerfall über stabile Moleküle schließen. Nun überlagert sich jedoch gerade beim Acetaldehyd der zerfallshemmenden Wirkung des NO eine von Temperatur und NO-Druck abhängige beschleunigende Wirkung [vgl. VERHOEK (290), RICE und POLLY (225), v. MÜFFLING und MAESS (177)], so daß nach Ansicht letzterer Autoren die beiden Einflüsse bei den Temperaturen des thermischen Zerfalls (560° C) von gleicher Größenordnung sein könnten.

Eine endgültige Entscheidung zu treffen, ist heute noch nicht möglich. Da jedoch aus der von HINSHELWOOD und Mitarbeitern (83, 130, 304) entwickelten Theorie des thermischen Acetaldehydzerfalls über stabile Moleküle [vgl. auch PATAT (199) und SCHUMACHER (17), S. 182ff.] keine Angaben über Trennungsenergien gemacht werden können, beschäftigen wir uns hier ausführlicher nur mit der anderen Deutungsmöglichkeit, dem Radikalkettenzerfall, die von v. MÜFFLING und MAESS, LETORT, GRAHAME und ROLLEFSON, BURTON u. a. vertreten wird. Sollte sich

diese Deutung als ein Irrtum herausstellen, so braucht der hieraus abgeleitete Wert für die Trennungsenergie  $D_0(\text{CH}_3 \dots \text{CHO})$  nicht notwendig falsch zu sein, da er auch noch von anderer Seite gestützt wird.

Hiernach ist der Primärprozeß des thermischen Zerfalls wenigstens zum Teil:



Die ketteneinleitende Reaktion ist wieder (II); die H-Atome bzw. CHO-Radikale reagieren mit Acetaldehyd lediglich unter Bildung des Ketten-trägers  $\text{CH}_3$  und (oder) treten in den Kettenabbruchreaktionen auf. Die Aktivierungsenergie des Gesamtzerfalls wurde von HINSELWOOD und Mitarbeitern (131, 83), sowie von LETORT (160) zu  $\text{AE}_{\text{th}} = 46$  kcal bestimmt. Diese AE setzt sich gemäß dem Reaktionsschema zusammen aus:

$$\text{AE}_{\text{th}} = \frac{1}{2}\text{AE}(III) + \text{AE}(II) + \Delta\text{AE}_{\text{th}}$$

(wobei  $\Delta\text{AE}_{\text{th}}$  wieder im wesentlichen den Einfluß der Kettenabbruchreaktionen berücksichtigt); vgl. LETORT, v. MÜFFLING und MAESS, GRAHAME und ROLLEFSON. Der Koeffizient  $\frac{1}{2}$  von AE(III) folgt aus der Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Potenz  $\frac{3}{2}$  des Aldehyddruckes ansteigt<sup>1</sup> [vgl. z. B. LETORT (160)]. Eliminiert man aus den beiden Gleichungen für die Aktivierungsenergien AE(II), so erhält man:

$$\text{AE}_{\text{th}} - \text{AE}_{\text{ph}} - \frac{1}{2}\text{AE}(III) = \Delta\text{AE}_{\text{th}} - \Delta\text{AE}_{\text{ph}}.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung wird nun von LETORT, von v. MÜFFLING und MAESS und von GRAHAME und ROLLEFSON gleich Null gesetzt, und es folgt, mit  $\text{AE}_{\text{th}} = 46$  kcal;  $\text{AE}_{\text{ph}} = 9$  kcal:  $\text{AE}(III) = 74$  kcal, und hiermit

$$D_0(\text{H}_3\text{C} \dots \text{CHO}) \leq 74 \text{ kcal}.$$

Diese Annahme über die Kettenabbruchreaktionen (photochemischer Zerfall bei  $\sim 200\text{--}350^\circ\text{C}$ ; thermischer Zerfall bei  $\sim 450\text{--}600^\circ\text{C}$ ) ist natürlich unsicher, und, da heute weder der Kettenabbruch beim photochemischen noch der beim thermischen Zerfall des Acetaldehyds bekannt ist [vgl. z. B. BLACET und VOLMAN (39) sowie BURTON, TAYLOR und DAVIS (55)], nicht zu kontrollieren. Immerhin ist es DAVIS und BURTON (66) gelungen, mit  $D_0(\text{H}_3\text{C} \dots \text{CHO}) = 75$  kcal und dem darauf begründeten Potentialmuldenschema die verschiedenen Spektralgebiete des Acetaldehyds sowie viele experimentelle Ergebnisse des photochemischen Zerfalls zu deuten.

<sup>1</sup> Um aus dem Reaktionsschema diese Druckabhängigkeit zu erhalten, ist Kettenabbruch nach  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$  anzunehmen [vgl. GRAHAME und ROLLEFSON (113)]. Nimmt man stattdessen, was wahrscheinlicher ist,  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$  an [vgl. KÜCHLER und THEILE (155)], so hat man auch für den Primärschritt Dreierstoßreaktion anzunehmen.

Auf weitere Berechnungen der Trennungsenergie, in denen Ergebnisse photochemischer Versuche von PATAT (196) [v. MÜFFLING und MAESS (177)] sowie der Untersuchungen von ALLEN und SICKMANN (19) [GRAHAME und ROLLEFSON (113)] benutzt werden und in denen noch weitere Voraussetzungen über die Reaktionsschemata nötig sind, soll hier nicht eingegangen werden; sie liefern  $D_0(\text{H}_3\text{C}\dots\text{CHO}) \simeq 65$  kcal.

Als weitere Stütze der berechneten Trennungsenergie wird von v. MÜFFLING und MAESS das Ergebnis von RICE und JOHNSTON (224) angeführt, die mit der Metallspiegelmethode die AE von (I) zu 69,4 kcal bestimmen. Die Ergebnisse der zahlreichen, von RICE und Mitarbeitern nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen [vgl. RICE und RICE (16)] haben wir, wie schon in der Einleitung betont, nicht benutzt, da sie im allgemeinen zu niedrige Werte liefern. Rechnen wir größenordnungsmäßig mit einem Defizit von 10% (vgl. Tabelle 1), so ergibt sich auf diesem Wege  $D_0(\text{H}_3\text{C}\dots\text{CHO}) \simeq 77$  kcal.

Nun besteht zwischen dem Wert von  $D_0(\text{H}_3\text{C}\dots\text{CHO})$ , der Abtrennenergie des ersten H aus dem Methan und der Abtrennenergie des ersten H aus dem Formaldehyd folgender Zusammenhang:

$$D_0(\text{CH}_3\text{CHO}) - D_0(\text{H}_3\text{C}\dots\text{CHO}) - [D_0(\text{CH}_4) - D_0(\text{CH}_3\dots\text{H})] \\ = D_0(\text{H}_2\text{CO}) - D_0(\text{H}\dots\text{CHO}).$$

Setzt man die bisher gegebenen Werte ein, so wird:

$$D_0(\text{H}_3\text{C}\dots\text{CHO}) = 0,4 \pm 2,5 \text{ kcal} + D_0(\text{H}\dots\text{CHO}).$$

Die Ergebnisse GORINS betreffs der Trennungsenergien im Formaldehyd,  $D_0(\text{H}\dots\text{CHO}) \simeq 78$  kcal, stehen also nicht in Widerspruch zu den modernen Anschauungen über die Stärke der C-C-Bindung im Acetaldehyd<sup>1</sup>. Als heute wahrscheinlichste Werte nehmen wir:

$$D_0(\text{CH}_3\dots\text{CHO}) = 80 \pm 5 \text{ kcal}, \\ D_0(\text{H}\dots\text{CHO}) = 79,5 \pm 5 \text{ kcal}, \\ D_0(\text{H}\dots\text{CO}) = 24 \pm 5 \text{ kcal},$$

die allerdings nach dem Vorangehenden als nicht so sicher angesehen werden können wie etwa die bei den Kohlenwasserstoffen oder bei den Alkylhalogeniden abgeleiteten Werte.

Im folgenden stellen wir die erhaltenen Werte sowie die Trennungsenergien der C-C-Bindung im *Chloral* und *Glyoxal* zusammen (Tabelle 13), die thermochemischen Bildungswärmen sind von BICHOWSKY und ROSSINI (1).

Berechnungen bis zum Valeraldehyd zeigen, daß die Abtrennenergie des Formylradikals CHO mit steigender Kettenlänge auf etwa  $75 \pm 5$  kcal abfällt.

<sup>1</sup> BURTON (54) kommt dagegen unter Annahme von  $D_0(\text{H}_3\text{C}\dots\text{CHO}) = 75$  kcal, aber des falschen Wertes von  $D_0(\text{CH}_3\dots\text{H}) = 95$  kcal, zur Ablehnung der Ergebnisse GORINS.

Tabelle 13. Trennungsenergien in Aldehyden.

$D_0(\text{HCHO}) = 314,3^{*1}$	$D_0(\text{H}\dots\text{CHO}) = 79,5 \pm 5$	$D_0(\text{H}\dots\text{CO}\dots\text{H}) = 103,5$
$D_0(\text{HCO}) = 235^* \pm 5$	$D_0(\text{H}\dots\text{CO}) = 24 \pm 5$	
$D_0(\text{CH}_3\text{CHO}) = 555,7^2$	$D_0(\text{H}_3\text{C}\dots\text{CHO}) = 80 \pm 5$	$D_0(\text{H}_3\text{C}\dots\text{CO}\dots\text{H}) = 104 \pm 2,5$
$D_0(\text{CH}_3\text{CO}) = 467^* \pm 5,5^3$	$D_0(\text{H}_3\text{C}\dots\text{CO}) = 15 \pm 5^3$	$D_0(\text{CH}_3\text{CO}\dots\text{H}) = 88,5 \pm 5,5$
$D_0(\text{CCl}_3\text{CHO}) = 489^{*4}$	$D_0(\text{Cl}_3\text{C}\dots\text{CHO}) = 59 \pm 5,5$	
$D_0[(\text{CHO})_2] = (544^*)^5$	$D_0(\text{OHC}\dots\text{CHO}) = 74 \pm 10$	

<sup>1</sup>  $I_{291} = 2,4$  kcal [STEVENSON und BEACH (270)].

<sup>2</sup>  $I_{291}$  gleich dem des Äthans [2,9 kcal, ROSSINI (233)] gesetzt, da die Wärmehalte des Formaldehyds und des Methans praktisch dieselben sind.

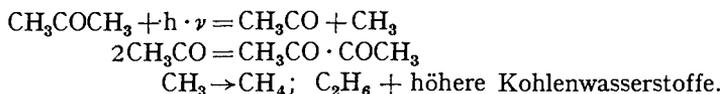
<sup>3</sup> Aus dem folgenden Abschnitt vorweggenommen.

<sup>4</sup>  $I_{291} = 4,0$  kcal geschätzt.

<sup>5</sup>  $B_{291}$  von BICHOWSKY und ROSSINI (1) unter Abschätzung der Sublimationswärme angegeben,  $I_{291} = 3,0$  kcal nach den von THOMPSON (286) gegebenen Normalfrequenzen.

## VI. Ketone und Acetylverbindungen.

Aus den Versuchsergebnissen über den Zerfall der Ketone läßt sich lediglich die Trennungsenergie der C-C-Bindungen abschätzen. Der photochemische Zerfall des Acetons verläuft bei Zimmertemperatur nach dem Schema [vgl. v. MÜFFLING und MAESS (177), LEIGHTON (158)]:



Diese Reaktionen sind durch den Nachweis von  $\text{CH}_3$ -Radikalen (157, 207, 280) und von Diacetyl in den Endprodukten (23, 107, 208, 258, 259) gesichert. Bei 60° C wird kein Diacetyl mehr gefunden (208, 209, 258) und daher bei dieser Temperatur auf den Zerfall  $\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$  geschlossen.

Im Gegensatz hierzu weist GORIN (109) bei der Photolyse von Aceton in Gegenwart von  $\text{J}_2$  bei 100—130° C noch beträchtliche Mengen von  $\text{CH}_3\text{COJ}$  und qualitativ auch Diacetyl nach. Aus der Temperaturabhängigkeit der gebildeten CO-Menge schließt er auf eine AE des Acetylzerfalls von  $\geq 17$  kcal. Die Tatsache, daß bei der Photolyse von reinem Aceton oberhalb 60° C kein Diacetyl mehr gefunden wurde, führt er auf das Einsetzen der Reaktion  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$  zurück.

Bei der Photozersetzung höherer Ketone in Lösungen höherer Paraffine kommen BAMFORD und NORRISH (22) zu dem Schluß, daß die RCO-Radikale bis dicht unterhalb 100° C beständig sind (Bildung von Aldehyden durch Dehydrierung des Lösungsmittels). Bei 100° C zerfallen sie; als AE des Zerfalls von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$  ergibt sich ebenfalls 17 kcal<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Neuerdings finden D. S. HERR und W. A. NOYES [J. amer. Chem. Soc. 62, 2052 (1940)] bei der Untersuchung des photochemischen Acetonzerfalls eine Aktivierungsenergie des Zerfalls von  $\text{CH}_3\text{CO}$  in  $\text{CH}_3 + \text{CO}$  von 18 kcal (Referiert nach Chem. Zbl. 1941, II, 156f.).

Die AE der Rückreaktion dürfte nur wenige kcal betragen — so berechnet sich z. B. aus den Ergebnissen von FARKAS und SACHSSE (77) für die analoge Reaktion  $H + CO = HCO$  mit einem sterischen Faktor von 0,1 eine AE von 3,5 kcal. (Es liegt also hier wieder der Fall vor, daß die Rückreaktion einer zweifellos heteroelektronischen Spaltung nur eine kleine AE erfordert.)

Nach diesen Ergebnissen läßt sich die Stabilität des Acetylradikals verhältnismäßig sicher zu  $D_0(H_3C \dots CO) = 15 \pm 5$  kcal abschätzen.

Im folgenden sind die im Aceton und in den Acetylhalogeniden hiermit berechneten Trennungsenergien zusammengestellt.

Tabelle 14. Trennungsenergien im Aceton.

$D_0(CH_3COCH_3) = 789^{*1}$	$D_0(CH_3CO \dots CH_3) = 81 \pm 7$
$D_0(CH_3CO) = 467^* \pm 5,5$	$D_0(CH_3 \dots CO) = 15 \pm 5$
	$D_0(H_3C \dots CO \dots CH_3) = 96 \pm 5$

<sup>1</sup> Verbrennungswärme aus LANDOLT-BÖRNSTEIN, I<sub>298</sub> gleich dem des Propans (3,7 kcal) gesetzt.

Berechnungen an höheren und gemischten Ketonen zeigen, daß  $D_0(CH_3CO \dots R) = 80 \pm 7$  und  $D_0(R_1 \dots CO \dots R_2) = 95 \pm 5$  allgemein gilt. Die Übereinstimmung der Trennungsenergie der C-C-Bindung in den Ketonen  $D_0(CH_3CO \dots R)$  und in den Aldehyden  $D_0(OHC \dots R)$  ist ein weiterer Beweis für die Zuverlässigkeit der gewählten Energiewerte.

Tabelle 15. Trennungsenergien in Acetyl-Halogeniden.

$D_0(CH_3CHO) = 555,7^*$	$D_0(CH_3CO \dots H) = 88,5 \pm 5,5$
$D_0(CH_3COCl) = 549,6^*$	$D_0(CH_3CO \dots Cl) = 82,5 \pm 5,5$
$D_0(CH_3COBr) = 534,5^{*1}$	$D_0(CH_3CO \dots Br) = 67,5 \pm 5,5$
$D_0(CH_3COJ) = 519,2^{*2}$	$D_0(CH_3CO \dots J) = 52 \pm 5,5$

[Bildungswärmen von BICHOWSKY und ROSSINI (1), I<sub>291</sub> gleich dem des Äthans (3,0 kcal) gesetzt].

<sup>1</sup> Verdampfungswärme (7 kcal) aus LANDOLT-BÖRNSTEIN.

<sup>2</sup> Verdampfungswärme (7,5 kcal) aus der TROUTONschen Regel.

Ein Vergleich mit Tabelle 10 zeigt, daß der Aldehydwasserstoff um rund 10 kcal schwächer gebunden ist als das erste H-Atom im Äthan, die Halogenatome dagegen mit fast derselben Trennungsenergie am Acetylrest sitzen wie am Äthylradikal.

## VII. Säuren.

Von den Säuren wurde bisher lediglich die Ameisensäure reaktionskinetisch näher untersucht. Für den photochemischen Zerfall haben GORIN und TAYLOR (111) sowie BURTON (52) nachgewiesen, daß er nicht über Radikale verläuft; für den thermischen Zerfall wurde dieser Nachweis von PATAT und SACHSSE (200) geführt. Von dieser Seite sind also keine Angaben über Trennungsenergien zu erwarten; dagegen läßt sich

mit den bisher abgeleiteten atomaren Bildungswärmen von Radikalen wenigstens die Abtrennungenergie der Hydroxylgruppe aus aliphatischen Säuremolekülen berechnen.

*Ameisensäure.*

$$D_0(\text{HCOOH}) = 432,4^* \text{ kcal} \quad D_0(\text{HCO}\dots\text{OH}) = 98,5 \pm 5,5 \text{ kcal}$$

[B<sub>291</sub> von BICHOWSKY und ROSSINI (1), I<sub>291</sub> = 3 kcal geschätzt].

*Essigsäure.*

$$D_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 666^* \text{ kcal} \quad D_0(\text{CH}_3\text{CO}\dots\text{OH}) = 100 \pm 5,5 \text{ kcal}$$

[Verbrennungswärme (fl.) von SCHJÄNBERG (241) (208,7 kcal); Verdampfungswärme von ESSEX und CLARK (69) (20,3 kcal), I<sub>298</sub> = 3,5 kcal geschätzt].

Die Abtrennungenergie der OH-Gruppe aus den höheren Säuren dürfte ebenfalls  $100 \pm 5$  kcal betragen. — Die gute Übereinstimmung der für Ameisensäure und Essigsäure erhaltenen Werte kann als weitere Stütze für die gewählten  $D_0(\text{CHO})$ - und  $D_0(\text{CH}_3\text{CO})$ -Werte angesehen werden.

## VIII. Aliphatische Stickstoffverbindungen.

### 1. Amine.

Mit dem auf S. 68 f. abgeleiteten Wert für die atomare Bildungswärme des  $\text{NH}_2$ -Radikals:  $D_0(\text{NH}_2) = 141 \pm 5$  kcal, dem von HERZBERG (6) entnommenen — dort als unsicher bezeichneten — Wert  $D_0(\text{NH}) = (97)$  kcal und den in Abschnitt I berechneten Bildungswärmen der Alkylnadikale erhält man für die Trennungsenergien in den Aminen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Mono-Amine: } D_0(\text{R}_1\dots\text{NH}_2) = 90 \pm 6 \text{ kcal} \\ \text{Di-Amine: } D_0(\text{R}_1\dots\text{NH}\dots\text{R}_2) = (120 \pm 6) \text{ kcal} \\ \text{Tri-Amine: } D_0(\text{R}_1\dots\text{N}\dots\text{R}_2) = 205 \pm 10 \text{ kcal} \\ \quad \quad \quad \vdots \\ \quad \quad \quad \text{R}_3 \end{array} \right\} \text{ mit } \text{R}_{1,2,3} = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_3\text{H}_7.$$

Die in den einzelnen Gliedern der homologen Reihen bei der Berechnung auftretenden unsystematischen Abweichungen vom angegebenen Mittelwert — die im wesentlichen auf Ungenauigkeiten der thermischen Bildungswärmen<sup>1</sup> beruhen — liegen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen, die die Unsicherheit der atomaren Bildungswärmen der Radikale berücksichtigen.

### 2. Cyanide und Isocyanide.

Von besonderem Interesse ist die Berechnung der Trennungenergie in isomeren Molekülen, wie z. B.  $\text{R}\dots\text{CN}$  und  $\text{R}\dots\text{NC}$ . Für das *Cyanradikal* nehmen wir den aus  $B_0(\text{C}_2\text{N}_2) = -72,8$  und  $D_0(\text{NC}\dots\text{CN}) = 78,3 \pm 4$  (vgl. S. 16) folgenden Wert von  $D_0(\text{CN}) = 134,5^* \pm 2$  kcal an. Das Radikal  $-\text{NC}$  ist bisher auch spektroskopisch nicht bekannt, wir denken uns daher die Elektronenumordnung zum Cyanradikal gleichzeitig mit der Abtrennung vorgenommen.

<sup>1</sup> BICHOWSKY und ROSSINI (1); LANDOLT-BÖRNSTEIN.

Zur Berechnung der Bildungswärmen der Moleküle benutzen wir die von SWIETOSLAWSKI und POPOW (274) korrigierten Verbrennungswärmen der flüssigen Substanzen von LEMOULT (LANDOLT-BÖRNSTEIN, I. Erg.-Bd.), die in ihrem Verhältnis zueinander einigermaßen sicher sein dürften. Die Verdampfungswärme des Methylcyanids beträgt 8 kcal (LANDOLT-BÖRNSTEIN, III. Erg.-Bd.), die des Methylisocyanids wird ebenfalls zu 8 kcal angenommen, die der Äthylcyanide werden zu 9 kcal abgeschätzt. Für den Wärmeinhalt  $I_{298}$  der Methylcyanide folgt aus den bei BADGER und BAUER (21) angegebenen Normalfrequenzen 3 kcal, für die Äthylcyanide werden 3,5 kcal angenommen.

Auf diese Weise erhält man:

Tabelle 16. Trennungsenergien in Alkylcyaniden.

$D_0(\text{CH}_3\text{CN}) = 468,5^*$	$D_0(\text{CH}_3\dots\text{CN}) = 93 \pm 3$
$D_0(\text{CH}_3\text{NC}) = 454,0^*$	$D_0(\text{CH}_3\dots\text{NC}) = 78,5 \pm 3$
$D_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}) = 702,5^*$	$D_0(\text{C}_2\text{H}_5\dots\text{CN}) = 94 \pm 3,5$
$D_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}) = 681,5^*$	$D_0(\text{C}_2\text{H}_5\dots\text{NC}) = 73 \pm 3,5$

Es ergibt sich somit, daß die Trennungsenergie der C-C-Bindungen in den Cyaniden um 15—20 kcal größer ist als die der C-N-Bindung in den Isocyaniden, vorausgesetzt, daß die Umordnung des NC- in das CN-Radikal während der Abtrennung erfolgt. Diese Differenz ist unabhängig von dem speziell gewählten  $D_0(\text{CN})$ -Wert. Über die isoelektronische Trennungsenergie der  $\text{CH}_3\dots\text{NC}$ -Spaltung kann noch nichts ausgesagt werden, da die Anregungsenergie  $\text{C}:\text{N} \rightarrow \cdot\text{N}:\text{C}$  nicht bekannt ist.

### 3. Nitroverbindungen und Nitrite.

Ein ähnlicher Fall wie der im vorangehenden Abschnitt besprochene liegt bei den Trennungsenergien der Nitroalkyle:  $\text{R}-\text{NO}_2$  und der Alkylnitrite:  $\text{R}-\text{ONO}$  vor.

Als atomare Bildungswärme des  $\text{NO}_2$  nehmen wir den aus  $B_0(\text{NO}_2) = -8,6$  kcal [GIAUQUE und KEMP (99)] folgenden Wert von  $D_0(\text{NO}_2) = 193,7$  kcal. Für die Alkylverbindungen stehen hier die von BICHOWSKY und ROSSINI (1) angegebenen thermochemischen Bildungswärmen zur Verfügung; die Wärmeinhalte  $I_{298}$  der Methylverbindungen werden wieder zu 3 kcal, die der Äthylverbindungen zu 3,5 kcal abgeschätzt.

Hiermit ergibt sich:

Tabelle 17. Nitroverbindungen und Nitrite.

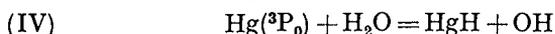
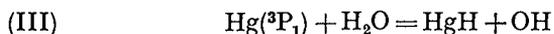
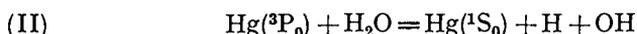
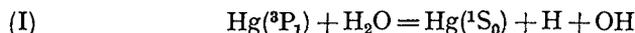
$D_0(\text{CH}_3\text{NO}_2) = 497^*$	$D_0(\text{CH}_3\dots\text{NO}_2) = 62 \pm 2,5$
$D_0(\text{CH}_3\text{ONO}) = 495^*$	$D_0(\text{CH}_3\dots\text{ONO}) = 60 \pm 2,5$
$D_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) = 728^*$	$D_0(\text{C}_2\text{H}_5\dots\text{NO}_2) = 60,5 \pm 3$
$D_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}) = 730^*$	$D_0(\text{C}_2\text{H}_5\dots\text{ONO}) = 62,5 \pm 3$

In diesem Falle sind also die Trennungsenergien der C-N- und der C-O-Bindung einander gleich, vorausgesetzt — außer der Zuverlässigkeit der thermochemischen Bildungswärmen —, daß die Umordnung des ONO-Radikals zum  $\text{NO}_2$  gleichzeitig mit dem Abtrennungsprozeß erfolgt.

## B. Anorganische Verbindungen.

### I. Wasserstoff, Sauerstoff, Halogene.

Leichtes und schweres Wasser. Verhältnismäßig sichere Werte über die Trennungsenergie des *Hydroxylradikals* lassen sich aus den Ergebnissen des Hg-sensibilisierten Photozerfalls von Wasserdampf ableiten. Es kommen hierfür im Prinzip vier Reaktionen in Frage:



die in dem analogen Fall der sensibilisierten Dissoziation des Wasserstoffs auch alle nachgewiesen werden konnten [vgl. BEUTLER und RABINOWITCH (37), BONHOEFFER und HARTECK (2), S. 195 ff., HERZBERG (5), S. 172].

SENFLEBEN und Mitarbeiter (254, 228) haben für die sensibilisierte Dissoziation des Wasserdampfs aus der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffausbeute zwischen 300 und 500° abs. eine AE von  $4,8 \pm 1$  kcal erhalten, und die Einheitlichkeit ihrer Versuchsergebnisse weist darauf hin, daß sie im wesentlichen einen einzigen Prozeß gemessen haben [sie nehmen Reaktion (I) an]. — Zur Ausscheidung von Reaktionen aus dem obigen Schema können folgende Ergebnisse dienen:

1. HgH-Moleküle sind durch Fluoreszenzemission nachgewiesen [GAVIOLA und WOOD (91), BEUTLER und RABINOWITCH (37)].

2. Weiterhin stellten WOOD und GAVIOLA fest (306, 90, 91), daß Wasserdampf die Umlagerung  $(^3\text{P}_1) \rightarrow (^3\text{P}_0) + 5,0$  kcal sehr stark begünstigt [wegen der Resonanzbeziehung zwischen dieser Energiestufe und gewissen Schwingungsniveaus des  $\text{H}_2\text{O}^1$ ; vgl. ZEMANSKY (309), EVANS (70)]. Hieraus schätzen BEUTLER und RABINOWITCH (37) für die Umlagerungsreaktion bei Zimmertemperatur einen 100fachen gaskinetischen Querschnitt des  $\text{H}_2\text{O}$  und nehmen in Wasserdampfatmosphäre zwischen angeregten und metastabilen Hg-Atomen thermisches Gleichgewicht an, das für  $\frac{\text{Hg}(^3\text{P}_1)}{\text{Hg}(^3\text{P}_0)}$  ein Konzentrationsverhältnis von  $\frac{1}{2000}$  liefert. Aus diesem Grunde entscheiden sie sich für Reaktion (IV), berechnen hierfür allerdings auf zwei verschiedenen Wegen eine Stoßausbeute von  $\frac{1}{3000}$  (bei Zimmertemperatur)<sup>2</sup>. Diese Stoßausbeute, in eine AE umgerechnet, ergibt (mit sterischem Faktor = 1) 4,5 kcal, in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von SENFLEBEN und Mitarbeitern.

<sup>1</sup> Beim  $\text{H}_2$  ist eine solche Resonanzbeziehung nicht vorhanden, Begünstigung der Umlagerung tritt nachweislich nicht ein [BEUTLER (36)].

<sup>2</sup> Warum BEUTLER und RABINOWITCH trotzdem an Reaktion (IV) festhalten, vgl. die Originalarbeit.

3. Wie HARTECK und KOPSCH (120) gezeigt haben, tritt eine Reaktion zwischen durch elektrische Entladung erzeugten O-Atomen und  $H_2$  gemäß:  $O + H_2 = OH + H$  bei Zimmertemperatur praktisch nicht auf, es ist also sicher:  $D_0(OH) < D_0(H_2) < 103$  kcal. Da nun  $D_0(H_2O) = 218,9$  kcal (s. u.), so wird sicher  $D_0(H \dots OH) > 116$  kcal.

Hiermit scheidet aus dem obigen Schema zunächst Reaktion (II) aus, da sie mit  $Hg(^3P_0) \rightarrow Hg(^1S_0) + 107$  kcal mindestens 9 kcal Aktivierungsenergie benötigt, und Reaktion (IV) demgegenüber um  $D_0(HgH) = 8,6$  kcal energetisch begünstigt ist. Aus analogen Gründen und wegen der 2000mal geringeren Konzentration der ( $^3P_1$ )-Atome dürfte auch Reaktion (I) keine Rolle spielen. Reaktion (III) kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, es ist aber zu erwarten, daß sie, neben der hauptsächlich verlaufenden Reaktion (IV), praktisch ohne AE verläuft, wie das mit den Versuchsergebnissen von SENFTLEBEN und Mitarbeitern (223) noch am ehesten verträglich erscheint. Die von diesen Autoren erhaltene AE ist also für (IV) anzusetzen. Auf diese Weise erhält man aus (IV):

$$D_0(H \dots OH) = 107 + 8,6 + 4,8 \pm 1 = 120,4 \pm 1 \text{ kcal}$$

aus (III):

$$D_0(H \dots OH) = 112 + 8,6 = 120,6 \text{ kcal.}$$

Eine weitere Stütze für diesen Wert bildet die von HARTECK und KOPSCH für die obenerwähnte Umsetzung zwischen O-Atomen und  $H_2$  aus der Temperaturabhängigkeit der Wasserbildung erhaltene AE von  $6 \pm 1$  kcal, die für die Reaktion  $O + H_2 = OH + H$  in Rechnung gestellt werden muß [vgl. auch BONHOEFFER und HARTECK (2), S. 217]. Die anschließende Wasserbildung:  $2OH = H_2O + O^1$  bzw.  $OH + H_2 = H_2O + H$  dürfte die AE des Gesamtprozesses nicht wesentlich beeinflussen. Die AE der Rückreaktion ist sicher zu vernachlässigen, und es ergibt sich daher mit dem schon oben abgeleiteten Wert von 116 kcal

$$D_0(H \dots OH) = 122 \pm 1 \text{ kcal.}$$

Andererseits bestimmen BONHOEFFER und REICHARDT (46) aus spektroskopischen Intensitätsmessungen bei der *thermischen Dissoziation* des Wasserdampfes oberhalb  $1200^\circ C$  die Dissoziationsenergie  $D_0(H \dots OH)$  zu  $115 \pm 2,5$  kcal. Noch geringere Werte liefern die *Explosionsversuche* mit Knallgas unter Zusatz inerte Fremdgase. So erhalten WOHL und MAGAT (305):  $2H_2O = H_2 + 2OH - 124$  kcal, woraus  $D_0(H \dots OH) = 113,5$  kcal; LEWIS und v. ELBE (161) berechnen aus ihren Ergebnissen  $D_0(H \dots OH) = 114,4 \pm 1$  kcal.

Wir legen jedoch den photochemischen Bestimmungen das größere Gewicht bei und halten

$$D_0(H \dots OH) = 120 \pm 2 \text{ kcal}$$

<sup>1</sup> Betreffs dieser Reaktion vgl. BONHOEFFER und PEARSON (45) sowie WEISS (296).

für den wahrscheinlichsten Wert. Hieraus ergibt sich mit  $D_0(\text{H}_2\text{O}) = 218,9$  kcal [ $B_{291} = 57,8$  kcal nach BICHOWSKY und ROSSINI (1),  $I_{291} = 4RT = 2,3$  kcal):

$$D_0(\text{OH}) = 99 \pm 2 \text{ kcal}^1.$$

Zur Berechnung der atomaren Bildungswärmen von halbschwerem und schwerem Wasser wurden die von FÖRSTER (85) berechneten Nullpunktsenergien des  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HDO}$ , die von KING (146) berechnete des  $\text{D}_2\text{O}$  benutzt, in denen die Anharmonizität berücksichtigt ist. Es ergibt sich auf diese Weise  $D_0(\text{D}_2\text{O}) = D_0(\text{H}_2\text{O}) + E_0(\text{H}_2\text{O}) - E_0(\text{D}_2\text{O}) = 222,4$  kcal, in völliger Übereinstimmung mit dem Wert, den man aus der kürzlich von ROSSINI und Mitarbeitern (233) gemessenen Bildungswärme  $B_{298}(\text{D}_2\text{O}) = 59,6$  kcal berechnet.

Tabelle 18. Trennungsenergien im Wasser.

$D_0(\text{H}_2\text{O}) = 218,9$	$D_0(\text{HDO}) = 220,6$	$D_0(\text{D}_2\text{O}) = 222,4$
$D_0(\text{OH}) = 99 \pm 2$	$D_0(\text{H}\dots\text{OD}) = 120 \pm 2$	$D_0(\text{OD}) = 100,5 \pm 2$
$D_0(\text{H}\dots\text{OH}) = 120 \pm 2$	$D_0(\text{D}\dots\text{OH}) = 121,5 \pm 2$	$D_0(\text{D}\dots\text{OD}) = 122 \pm 2$
$D_e(\text{XYO}) = 232,0$	$D_e(\text{OX}) = 104,3 \pm 2$	$D_e(\text{Y}\dots\text{OX}) = 127,7 \pm 2$

Tabelle 19. Trennungsenergien im Wasserstoffsuperoxyd und Ozon.

Für das Radikal  $\text{HO}_2$  berechnen BODENSTEIN und SCHENK (42) aus ihren Ergebnissen bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung in Gegenwart von Sauerstoff ( $60^\circ\text{C}$ ) eine Bildungswärme von  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + 41 \pm 3$  kcal.

Bei der thermischen Chlorwasserstoffbildung in Gegenwart von Sauerstoff ( $220^\circ\text{C}$ ) schließen KORNFELD und KHODSCHAIAN (153) für die Reaktion  $\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{HCl} = \text{HO}_2 + \text{Cl}_2$  auf eine Wärmetönung von  $-3$  kcal, woraus  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + 42$  kcal.

Für  $0^\circ$  abs. nehmen wir als wahrscheinlichsten Wert  $40 \pm 3$  kcal an, woraus  $D_0(\text{HO}_2) = 157 \pm 3$  kcal.  $B_{291}(\text{H}_2\text{O}_2) = 33,6$  kcal [BICHOWSKY und ROSSINI (1)],  $I_{291}(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,4$  kcal<sup>2</sup>.

Die Bildungswärme des Ozons wurde von GÜNTHER, WASSMUTH und SCHRUYER (116) in der kalorimetrischen Bombe zu  $-34,22 \pm 0,18$  kcal ermittelt. Hieraus berechnet KASSEL (143)  $B_0(\text{O}_3) = -34,5$  kcal.

$D_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 252,3$	$D_0(\text{HO}_2) = 157 \pm 3$
$D_0(\text{HO}\dots\text{OH}) = 54 \pm 4$	$D_0(\text{H}\dots\text{O}_2) = 40 \pm 3$
$D_0(\text{H}\dots\text{O}_2\text{H}) = 95 \pm 3$	$D_0(\text{HO}\dots\text{O}) = 58 \pm 3,5$
$D_0(\text{O}_3) = 141,2$	$D_0(\text{O}_2\dots\text{O}) = 24,0$

Tabelle 20. Trennungsenergien in Chloroxyden.

Für die Bildungswärme des *Chlormonoxyds*,  $\text{Cl}_2\text{O}$ , liefern Explosionsversuche in der kalorimetrischen Bombe:  $-20 \pm 1$  kcal [MAYER (166)],

<sup>1</sup> HERZBERG (7), S. 340/341 und 353, erhält als „Mittel aus der Extrapolation der Schwingungsquanten und der Abtrennungsarbeit eines H vom  $\text{H}_2\text{O}$  und der atomaren Bildungswärme von  $\text{H}_2\text{O}$ “  $D_0(\text{OH}) = 99,4$  kcal.

<sup>2</sup> Normalfrequenzen des  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei SIMON und FEHÉR (255, 78).

$-21,7 \pm 0,6$  kcal [WALLACE und GOODEVE (292)],  $-25,1 \pm 0,1$  kcal [GÜNTHER und WEKUA (117)]<sup>1</sup>. Als wahrscheinlichsten Wert nehmen wir:  $B_{298}(\text{Cl}_2\text{O}) = -21 \pm 2$  kcal an<sup>2</sup>. Hieraus folgt, mit  $I_{298}(\text{Cl}_2\text{O}) = 2,7$  kcal (geschätzt):  $D_0(\text{Cl}_2\text{O}) = 94,5 \pm 2$  kcal.

Für das *Chlordioxyd* geben BICHOWSKY und ROSSINI (1) nach den Explosionsversuchen von BOOTH und BOWEN (47):  $B_{291}(\text{ClO}_2) = -23,5$  kcal an. MAYER (166) erhielt  $-24,9$  kcal; WALLACE und GOODEVE (292) ermittelten  $-26,6 \pm 0,4$  kcal. Der wahrscheinlichste Wert ist somit  $B_{298}(\text{ClO}_2) = -25 \pm 2$  kcal. Mit  $I_{298}(\text{ClO}_2) = 2,5$  kcal<sup>3</sup> wird:  $D_0(\text{ClO}_2) = 120 \pm 2$  kcal.

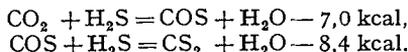
Aus den von FINKELNBURG, SCHUMACHER und Mitarbeitern (79, 80, 81, 247) durchgeführten Untersuchungen der Spektren des  $\text{ClO}_2$  und des  $\text{Cl}_2\text{O}$  folgt mit den obigen Werten für die atomaren Bildungswärmen dieser Stoffe:  $D_0(\text{ClO}) = 50 \pm 5$  kcal.

$$\begin{array}{l|l} D_0(\text{Cl}_2\text{O}) = 94,5 \pm 2 & D_0(\text{ClO}_2) = 120 \pm 2 \\ D_0(\text{Cl}\dots\text{OCl}) = 44,5 \pm 5,5 & D_0(\text{O}\dots\text{ClO}) = 70 \pm 5,5 \end{array}$$

## II. Kohlenstoff und Schwefel.

Tabelle 21. Kohlenstoffoxyde und -sulfide.

Zur Ermittlung der atomaren Bildungswärmen von Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff benutzen wir die von CROSS (63) nach Gleichgewichtsmessungen von TERRES und WESEMANN (283) berechneten Wärmetönungen (0° abs.):



Mit  $D_0(\text{CO}_2) = 336,2^*$ ;  $D_0(\text{H}_2\text{O}) = 218,9$  und  $D_0(\text{H}_2\text{S}) = 162 \pm 2,5$  kcal (s. u.) folgt aus der ersten Gleichung  $D_0(\text{COS}) = 272,5^* \pm 2,5$  kcal; aus der zweiten  $D_0(\text{CS}_2) = 207^* \pm 5$  kcal.

Für das  $\text{CS}$ -Molekül gibt HERZBERG (7) die als unsicher bezeichnete atomare Bildungswärme von (180) kcal an.

$$\begin{array}{l|l|l} D_0(\text{CO}_2) = 336,2^* & D_0(\text{COS}) = 274^* \pm 2,5 & D_0(\text{CS}_2) = 210^* \pm 5 \\ D_0(\text{CO}\dots\text{O}) = 125,4 & D_0(\text{CO}\dots\text{S}) = 63 \pm 2,5 & D_0(\text{CS}\dots\text{S}) = (30^* \pm 5) \\ & D_0(\text{CS}\dots\text{O}) = (94^* \pm 2,5) & \end{array}$$

Es zeigt sich hier dasselbe Verhalten wie bei den halogenierten Methanen: Die Abtrennenergie stark gebundener Atome wird durch die Gegenwart schwächer gebundener herabgesetzt; umgekehrt wird die Abtrennenergie schwach gebundener Atome durch die Anwesenheit stärker gebundener erhöht.

Tabelle 22. Kohlenstoffoxyhalogenide.

Die atomare Bildungswärme des *Phosgens* wurde aus dem bei BICHOWSKY und ROSSINI (1) angegebenen Wert von  $B_{291} = 53,1$  kcal sowie dem von STEVENSON und BEACH (270) berechneten Wärmeinhalt  $I_{291} = 2,9$  kcal ermittelt.

<sup>1</sup> Dieser Wert ist wegen Nichtberücksichtigung möglicher Ozonbildung wahrscheinlich zu gering [vgl. BICHOWSKY und ROSSINI (1), S. 184].

<sup>2</sup> BICHOWSKY und ROSSINI (1), S. 184 entscheiden sich aus Gründen der Einheitlichkeit für den Wert von  $-18,2$  kcal, der aus den THOMSENSCHEN Lösungswärmen folgt.

<sup>3</sup> Normalfrequenzen aus LANDOLT-BÖRNSTEIN, III. Erg.-Bd.

Für die Dissoziationsenergie des COCl-Radikals in CO und Cl läßt sich aus den Untersuchungen von BODENSTEIN und Mitarbeitern (41) über den photochemischen und thermischen Phosgenzerfall ein Wert von  $6 \pm 2$  kcal abschätzen.

Für das Bromphosgen erhalten SCHUMACHER und BERGMANN (250) aus Gleichgewichtsmessungen zwischen 20 und 100° C eine Bildungswärme aus CO und Br<sub>2</sub> von  $1 \pm 0,1$  kcal bei konstantem Volumen, das entspricht 1,5 kcal bei 298° abs. und konstantem Druck. Der Wärmeinhalt I<sub>298</sub>(COBr<sub>2</sub>) wurde zu 3,2 kcal abgeschätzt.

$$\begin{array}{l|l} D_0(\text{COCl}_2) = 293,4^* & D_0(\text{COBr}_2) = 256,5^* \\ D_0(\text{Cl}\dots\text{CO}\dots\text{Cl}) = 82,6 & D_0(\text{Br}\dots\text{CO}\dots\text{Br}) = 45,7 \\ D_0(\text{Cl}\dots\text{COCl}) = 76,5 \pm 2 & \\ D_0(\text{Cl}\dots\text{CO}) = 6 \pm 2 & \end{array}$$

Vergleicht man die Ergebnisse beim Phosgen mit denen beim Form- aldehyd:  $D_0(\text{H}\dots\text{HCO}) = 79 \pm 5$ ;  $D_0(\text{H}\dots\text{CO}) = 24,5 \pm 5$  und beim Aceton:  $D_0(\text{H}_3\text{C}\dots\text{COCH}_3) = 81 \pm 7$ ;  $D_0(\text{CH}_3\dots\text{CO}) = 15 \pm 5$ , so ergibt sich ein stetiger Gang im Verhältnis der beiden Abtrennenergien, woraus man für das Bromphosgen  $D_0(\text{Br}\dots\text{CO}) \simeq 0$  abschätzen kann.

Tabelle 23. Trennungsenergien in Schwefelwasserstoffen.

Die thermochemische Bildungswärme des H<sub>2</sub>S ist nach BICHOWSKY und ROSSINI (1) (5,3 kcal) und nach der neueren Bestimmung von ZEUMER und ROTH (310) (4,8 kcal) zu 5 kcal anzunehmen. Der Wärmeinhalt wird von CROSS (62) zu I<sub>298</sub> = 2,4 kcal berechnet. Die Bildungswärme des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> geben BICHOWSKY und ROSSINI (1) zu -8,9 kcal an, den Wärmeinhalt schätzen wir zu 2,8 kcal. Für das SH-Radikal liegen bisher noch keine Daten vor. Wir nehmen schätzungsweise das Verhältnis der Trennungsenergien im Schwefelwasserstoff gleich dem im Wasser an, also  $D_0(\text{H}\dots\text{SH}) : D_0(\text{SH}) = D_0(\text{H}\dots\text{OH}) : D_0(\text{OH}) = 1,21$ .

$$\begin{array}{l|l} D_0(\text{H}_2\text{S}) = 162 \pm 2,5 & D_0(\text{H}_2\text{S}_2) = 202 \pm 5 \\ D_0(\text{H}\dots\text{SH}) = (89) & D_0(\text{HS}\dots\text{SH}) = (56) \\ D_0(\text{SH}) = (73) & \end{array}$$

Die S-S-Bindung im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ist also unter den gemachten Voraussetzungen von derselben Stärke wie die O-O-Bindung im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tabelle 24. Schwefeloxyde und Schwefelsäure.

Die Trennungsenergie des SO-Moleküls gibt HERZBERG (7) an, die thermochemischen Bildungswärmen des SO<sub>2</sub>, des SO<sub>3</sub> und der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (fl.) sind von BICHOWSKY und ROSSINI (1). Die Verdampfungswärme der Schwefelsäure wird im LANDOLT-BÖRNSTEIN beim Siedepunkt (326° C) zu 12 kcal angegeben, wir schätzen sie bei 25° C zu  $16 \pm 2$  kcal. Für den Wärmeinhalt des SO<sub>2</sub> folgt aus den Berechnungen von GORDON (105) I<sub>291</sub>(SO<sub>2</sub>) = 2,5 kcal; für SO<sub>3</sub> schätzen wir 2,8 kcal, für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,5 kcal.

$$\begin{array}{l|l|l} D_0(\text{SO}_2) = 242 \pm 2,5 & D_0(\text{SO}_3) = 323 \pm 2,5 & D_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 56,5 \pm 3 \\ D_0(\text{SO}\dots\text{O}) = 150 \pm 2,5 & D_0(\text{SO}_2\dots\text{O}) = 81 & D_0(\text{HO}\dots\text{SO}_2\dots\text{OH}) = 126,5 \pm 4 \\ D_0(\text{SO}) = 92,3 & & \end{array}$$

Tabelle 25. Trennungsenergien in Schwefeloxihalogeniden.

Die Angaben von BICHOWSKY und ROSSINI (1) über die Bildungswärmen von Thionyl- und Sulfurylchlorid, 42,7 bzw. 86,2 kcal, fußen beide auf den Bestimmungen der Lösungswärme von OGIER. Dagegen erhält man für das Sulfurylchlorid aus der in LANDOLT-BÖRNSTEIN, III. Erg.-Bd. angegebenen Wärmetönung:  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2 + 10,4 \text{ kcal (25}^\circ \text{C)}$ , die aus Gleichgewichtsmessungen von ARII berechnet wurde (von BICHOWSKY und ROSSINI nicht mehr berücksichtigt):  $B_{298}(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 81,3 \text{ kcal}$ . Aus Gründen der Einheitlichkeit halten wir die Ableitung der Trennungsenergien aus den von BICHOWSKY und ROSSINI angegebenen Werten für verlässlicher. Den Wärmeinhalt des  $\text{SOCl}_2$  schätzen wir zu 3 kcal, den des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  zu 3,5 kcal.

$D_0(\text{SOCl}_2)$	$= 211,5 \pm 2,5$	$D_0(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$	$= 313 \pm 2,5$
$D_0(\text{Cl}\dots\text{SO}\dots\text{Cl})$	$= 119 \pm 2,5$	$D_0(\text{Cl}\dots\text{SO}_2\dots\text{Cl})$	$= 71$
		$D_0(\text{SOCl}_2\dots\text{O})$	$= 101,5$

Mit dem aus den Messungen von ARII abgeleiteten Wert würden die Angaben für das Sulfurylchlorid um 5 kcal niedriger ausfallen.

Es bleibt jedenfalls die bemerkenswerte Tatsache, daß das erste O-Atom im  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  um 15—20 kcal stärker gebunden ist als im  $\text{SO}_3$ .

### III. Stickstoff und Phosphor.

#### Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen.

Der photochemische Zerfall des *Ammoniaks* ist in seinem Reaktionsmechanismus noch zu undurchsichtig [vgl. SCHUMACHER (17), S. 368, GROTH (114)], als daß man daraus Trennungsenergien bestimmen könnte. Das einzig Sichere, was man aussagen kann, ist, daß die langwellige Grenze des diffusen Bandgebietes, in dem nachweislich Zerfall nach  $\text{NH}_3 + h\nu = \text{NH}_2 + \text{H}$  eintritt, bei etwa 2300 Å liegt [vgl. BONHOEFFER und HARTECK (2), S. 128; GROTH (114)], so daß  $D_0(\text{NH}_2\dots\text{H}) \leq 124 \text{ kcal}$  eine sichere obere Grenze darstellt.

Der thermische Zerfall des Ammoniaks in homogener Gasphase scheint bisher noch nicht untersucht zu sein.

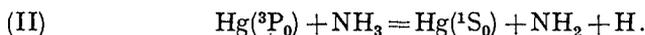
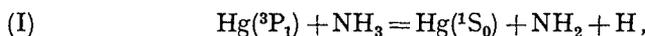
Aus den Versuchsergebnissen mit — durch elektrische Entladung erzeugten — H-Atomen folgt lediglich, daß eine Reaktion bei Zimmertemperatur nicht eintritt [vgl. BONHOEFFER und HARTECK (2), S. 213; GEIB (3)], woraus man sicher folgern kann, daß

$$D_0(\text{NH}_2\dots\text{H}) > D_0(\text{H}_2) = 103 \text{ kcal.}$$

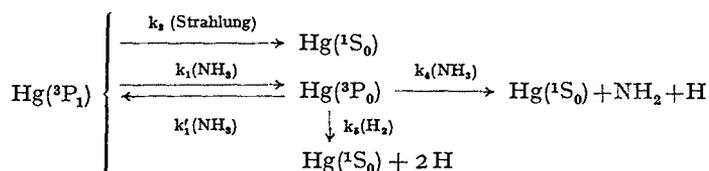
Für die Reaktion von D-Atomen mit Ammoniak folgt aus einer Zusammenstellung der Versuchsergebnisse bei GEIB (95) eine AE von  $11 \pm 1 \text{ kcal}$ . Nimmt man hierfür die Abbaureaktion  $\text{D} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{HD}$  an, so ist für die Rückreaktion in Analogie zu ähnlichen exothermen Reaktionen — z. B.  $\text{CH}_3 + \text{H}_2$  — eine AE von mindestens  $8 \pm 3 \text{ kcal}$  anzusetzen, womit man  $D_0(\text{NH}_2\dots\text{H}) = 107 \pm 3 \text{ kcal}$  erhielte, ein Wert, der mit der Reaktionsträgheit des Ammoniaks gegenüber H-Atomen schlecht in Einklang zu bringen ist. Man muß also hier — mit GEIB — direkten Austausch  $\text{D} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{D} + \text{H}$  annehmen; die theoretischen

Gründe, die beim Methan gegen einen solchen Austausch sprechen (vgl. S. 25), sind hier nicht stichhaltig, da das N-Atom im Ammoniak von den umgebenden H-Atomen weit weniger abgeschirmt wird als das C-Atom im Methan.

Zur näheren Abschätzung der Trennungsenergie  $D_0(\text{NH}_2 \dots \text{H})$  bleiben lediglich die Versuchsergebnisse beim Hg-sensibilisierten Photozerfall des Ammoniaks. Über den Nachweis von HgH-Molekülen bei dieser Umsetzung ist bisher noch nicht berichtet worden, so daß von den vier an sich möglichen, anlässlich der analogen Wasserdampfzersetzung besprochenen Primärprozessen die beiden unter HgH-Bildung verlaufenden vorläufig nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Es bleiben somit die beiden Primärschritte:



In einer eingehenden Untersuchung<sup>1</sup> des Zerfalls von  $\text{NH}_3$  und  $\text{ND}_3$  kommt MELVILLE (171) zu dem Schluß, daß die großen, für die Auslöschung der Fluoreszenz wirksamen Querschnitte des Ammoniaks — noch größer als beim Wasserdampf [vgl. ZEMANSKY (309), EVANS (70)] — mit Sicherheit darauf hinweisen, daß bei einem Zusammenstoß vorzugsweise eine Umlagerung  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$  eintritt und daß die Ammoniakzersetzung von den metastabilen Hg-Atomen ausgeht. Er entwickelt hierfür folgendes Schema:



Die Konzentrationen der ( $^3\text{P}_1$ )- und ( $^3\text{P}_0$ )-Atome werden — abgesehen von der Strahlung  $k_3$  — im thermodynamischen Gleichgewicht angenommen (wie bei BEUTLER und RABINOWITCH im Fall des  $\text{H}_2\text{O}$ , vgl. S. 63),

indem  $k_1' = 3 k_1 \cdot e^{-\frac{5000}{RT}}$  gesetzt wird. Für  $k_4$  berechnet MELVILLE auf zwei verschiedenen Wegen eine AE von 6,7 bzw. 4,2 kcal, wobei dem höheren Wert größere Sicherheit zukommt. Die starke Hemmung des Ammoniakzerfalls durch zugesetzten Wasserstoff — 20—40mal stärker, als man aus dem Verhältnis der Auslöschungsquerschnitte erwarten sollte — wird auf die starke Desaktivierung der metastabilen Hg-Atome durch Wasserstoffmoleküle ( $k_5$ ) zurückgeführt, die von KLUMB und PRINGSHEIM (150) festgestellt wurde. Für den hemmenden Einfluß von atomarem Wasserstoff

<sup>1</sup> Es werden hierbei durch geringen Hg-Dampfdruck und enge Reaktionsgefäße Fehler vermieden, die in früheren Untersuchungen infolge Reabsorption ausgestrahlter Quanten durch unangeregte Hg-Atome auftraten, und die die Lebensdauer eines 2537-Quants von  $10^{-7}$  sec auf  $10^{-8}$  sec erhöhen konnten.

sowie für die Unterschiede in der Reaktionsausbeute bei leichtem und schwerem Ammoniak werden Folgereaktionen, die zum Teil unter Rückbildung von Ammoniak verlaufen, verantwortlich gemacht. Da auf diese Weise die wesentlichen Züge der Hg-sensibilisierten Ammoniakzersetzung wiedergegeben werden können, gewinnt das von MELVILLE vorgeschlagene Reaktionsschema große Wahrscheinlichkeit.

Nehmen wir die AE von  $k_4$  zu  $6 \pm 2$  kcal, die der Rückbildung  $H + NH_2 = NH_3$  zu  $1 \pm 1$  kcal an, so ergibt sich  $D_0(NH_2 \dots H) = 112 \pm 2,5$  kcal. Es sollte hiernach auch der Primärprozeß (I) möglich sein; es fragt sich allerdings, wie weit er mit der Umlagerung  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$  konkurrieren kann.

Als vorläufigen Wert für die Abtrennenergie des ersten H-Atoms aus dem Ammoniak nehmen wir  $D_0(NH_2 \dots H) = 112 \pm 5$  kcal an. Für das NH-Radikal gibt HERZBERG den als unsicher bezeichneten Wert von (97) kcal. Die thermochemische Bildungswärme des *Ammoniaks* ist nach BICHOWSKY und ROSSINI (1)  $B_{291}(NH_3) = 11,0$  kcal, die des *Hydrazins* wurde von HUGHES und Mitarbeitern (136) zu  $B_{298}(N_2H_4) = -22,25$  kcal bestimmt. Für die *Stickstoffwasserstoffsäure* berechnen EYSTER und GILLETTE (72) auf Grund der kalorimetrischen Messung von GÜNTHER und Mitarbeitern (112)  $B_0(HN_3) = -71,9 \pm 0,5$  kcal. Der Wärmeinhalt des  $NH_3$  ergibt sich zu  $I_{291}(NH_3) = 8/2 RT = 2,3$  kcal, der des  $N_2H_4$  aus den von FRESenius und KARWEIL (89) sowie von GOUBEAU (112) angegebenen Normalfrequenzen zu 2,6 kcal.

Tabelle 26. Trennungsenergien in Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen.

$D_0(NH_3) = 249,2$	$D_0(NH_2 \dots H) = 112 \pm 5$
$D_0(NH_2) = 137 \pm 5$	$D_0(NH \dots H) = (40 \pm 5)$
$D_0(NH) = (97)$	
$D_0(N_2H_4) = 350,8$	$D_0(H_2N \dots NH_2) = 77 \pm 10$
$D_0(HN_3) = 235 \pm 0,5$	$D_0(HN \dots N_2) = (-32 \pm 0,5)$

Beim Ammoniak liegt also das Minimum der stufenweisen Dissoziationsenergien an derselben Stelle wie beim Methan, ist aber wesentlich stärker ausgeprägt. Das kann man trotz der Unsicherheiten der Trennungsenergien mit Sicherheit aussagen.

Die Trennungsenergie der N-N-Bindung im Hydrazin ist wesentlich geringer als der Wert von 122 kcal, den HILGENDORFF (129) sowie NEUÏMIN und TERENIN (182) aus der langwelligen Grenze kontinuierlicher Absorptionsgebiete des Hydrazins erhalten.

Die Molekülstruktur der Stickstoffwasserstoffsäure steht noch nicht eindeutig fest, es sind hierfür die Formen  $H-N=N \equiv N$  und  $H-N \begin{matrix} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{matrix}$

bzw.  $\text{H}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array}$  vorgeschlagen<sup>1</sup> [EYSTER und GILLETTE (70) berechnen die spezifische Wärme mit drei Rotationsfreiheitsgraden]. Jedenfalls ist es sinnvoll, von einer Trennungsenergie  $D_0(\text{HN}\dots\text{N}_2)$  zu sprechen. Hier tritt erstmalig der Fall auf, daß die Stabilisierungsenergie der Molekülbruchstücke — in diesem Falle des  $\text{N}_2$  — die Trennungsenergie der isoelektronischen Molekülpaltung überwiegt, so daß die heteroelektronische Trennungsenergie negativ wird.

Tabelle 27. Verbindungen des Cyans.

Die thermochemischen Bildungswärmen des  $\text{CICN}$  und  $\text{JCN}$  wurden von STEVENSON (269), die des  $\text{HCN}$  von GORDON (106) auf den absoluten Nullpunkt umgerechnet. Wir haben ihre Werte wegen der neuen, von ROSSINI bestimmten Verbrennungswärme des Graphits (vgl. S. 11) um 0,2 kcal je C-Atom erniedrigt und erhalten so  $B_0(\text{HCN}) = -31,3$ ;  $B_0(\text{CICN}) = -36,7$ ;  $B_0(\text{JCN}) = -45,8$  kcal. Da für  $\text{BrCN}$  keine Meßdaten vorliegen,  $D_0(\text{HBr})$  und  $D_0(\text{Br}_2)$  aber ziemlich genau in der Mitte zwischen den entsprechenden Chlor- und Jodverbindungen liegen, haben wir  $D_0(\text{BrCN}) = \frac{1}{2}[D_0(\text{CICN}) + D_0(\text{JCN})] \pm 3$  kcal abgeschätzt.  $D_0(\text{CN}) = 134,5^* \pm 2$  kcal [vgl. S. 16, dort auch die Grundlagen der Werte für  $(\text{CN})_2$ ].

$D_0(\text{HCN}) = 230,4^*$	$D_0(\text{H}\dots\text{CN}) = 96 \pm 2$
$D_0(\text{CICN}) = 202,0^*$	$D_0(\text{Cl}\dots\text{CN}) = 67,5 \pm 2$
$D_0(\text{BrCN}) = 192^* \pm 3$	$D_0(\text{Br}\dots\text{CN}) = 57,5 \pm 3,5$
$D_0(\text{JCN}) = 182,1^*$	$D_0(\text{J}\dots\text{CN}) = 47,5 \pm 2$
$D_0(\text{C}_2\text{N}_2) = 347,5^*$	$D_0(\text{NC}\dots\text{CN}) = 78,3 \pm 4$

Tabelle 28. Stickstoffoxyde und Salpetersäure.

Die Trennungsenergie des  $\text{NO}$  wird von HERZBERG (7) zu 122,0 kcal angegeben [vgl. auch HERZBERG und MUNDIE (128)]; GIAUQUE und KEMP (99) berechnen die thermochemische Bildungswärme des  $\text{NO}_2$  bei 0° abs. zu -8,6 kcal, die des  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu -4,3 kcal. Die Daten für  $\text{N}_2\text{O}$ ;  $\text{N}_2\text{O}_3$ ;  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{HNO}_3$  sind von BICHOWSKY und ROSSINI (1) entnommen; der Wärmeinhalt des  $\text{N}_2\text{O}$  wurde von KASSEL (143) zu  $I_{298}(\text{N}_2\text{O}) = 2,3$  kcal berechnet, den von  $\text{N}_2\text{O}_3$  schätzen wir zu 3 kcal, den von  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu 3,5 kcal, den von  $\text{HNO}_3$  zu 3,3 kcal.

$D_0(\text{NO}_2) = 193,7$	$D_0(\text{NO}\dots\text{O}) = 71,7$	$D_0(\text{N}\dots\text{O}) = 122,0$
$D_0(\text{N}_2\text{O}) = 208,3$	$D_0(\text{N}\dots\text{NO}) = 86,3$	$D_0(\text{N}_2\dots\text{O}) = 38,1$
$D_0(\text{N}_2\text{O}_3)^2 = 323,8$	$D_0(\text{ON}\dots\text{NO}_2) = 8,1$	$D_0(\text{O}\dots\text{N}_2\text{O}\dots\text{O}) = 115,5$
$D_0(\text{N}_2\text{O}_4) = 400,2$	$D_0(\text{O}_2\text{N}\dots\text{NO}_2) = 12,8$	$D_0(\text{N}_2\text{O}_3\dots\text{O}) = 76,4$
$D_0(\text{N}_2\text{O}_5) = 459,0$	$D_0(\text{O}_2\text{N}\dots\text{O}\dots\text{NO}_2) = 71,6$	
$D_0(\text{HNO}_3) = 345,0$	$D_0(\text{HO}\dots\text{NO}_2) = 52,3 \pm 2$	

Tabelle 29. Trennungsenergien in Stickoxydhalogeniden.

Für *Nitrosylchlorid* geben BICHOWSKY und ROSSINI (1)  $B_{291}(\text{NOCl}) = -12,8$  kcal an. Die Berechnungen von JAHN (139) aus älteren Messungen

<sup>1</sup> Vgl. GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. 1936.

<sup>2</sup> Nach GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., 1936 ist die unsymmetrische Strukturformel die wahrscheinlichste.

des Gleichgewichts  $2\text{NOCl} \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{Cl}_2$  ( $-12,97$  kcal) sowie die Ergebnisse der neueren Gleichgewichtsbestimmung von BEESON und YOST (28) ( $-12,6$  kcal) stimmen hiermit überein.  $I_{291}(\text{NOCl})$  ergibt sich nach JAHN zu  $2,4$  kcal.

Für *Nitrosylbromid* erhalten YOST und Mitarbeiter (40) aus Gleichgewichtsmessungen  $2\text{NO} + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOBr}(\text{g}) + 11,4$  kcal bei  $298^\circ$  abs., woraus  $B_{298}(\text{NOBr}) = -19,7$  kcal. Den Wärmehalt schätzen wir zu  $2,5$  kcal.

Für *Nitrosyltribromid* geben BICHOWSKY und ROSSINI (1) unter Abschätzung der Verdampfungswärme  $B_{291}(\text{NOBr}_3) = -4,9$  kcal an. Wir schätzen den Wärmehalt zu  $3,5$  kcal.

$D_0(\text{NOCl}) = 158,7$	$D_0(\text{NO}\dots\text{Cl}) = 36,7$
$D_0(\text{NOBr}) = 149,8$	$D_0(\text{NO}\dots\text{Br}) = 27,8$
$D_0(\text{NOBr}_3) = 216,3$	$D_0(\text{Br}\dots\text{NOBr}\dots\text{Br}) = 66,5$

Tabelle 30. Trennungsenergien in Phosphorverbindungen.

Die thermochemischen Bildungswärmen sind von BICHOWSKY und ROSSINI (1). Der Wärmehalt  $I_{291}(\text{PCl}_3)$  berechnet sich nach den in LANDOLT-BÖRNSTEIN, III. Erg.-Bd. angegebenen Normalfrequenzen zu  $3,8$  kcal; für  $\text{PCl}_5$  schätzen wir hieraus  $5,3 \pm 0,5$  kcal; für  $\text{POCl}_3$   $4,3 \pm 0,5$  kcal.

$D_0(\text{PCl}_5) = 305,5 \pm 1,5$	$D_0(\text{POCl}_3) = 354,5 \pm 1,5$
$D_0(\text{PCl}_3) = 228 \pm 1,5$	$D_0(\text{PCl}_3\dots\text{O}) = 126,5 \pm 0,5$
$D_0(\text{Cl}\dots\text{PCl}_3\dots\text{Cl}) = 77,5 \pm 0,5$	

## C. Trennungsenergie und Valenzschwingungen<sup>1</sup>.

An Hand einiger der festgestellten Trennungsenergien soll nunmehr die im vorhergehenden schon verschiedentlich gestreifte Frage erörtert werden, ob zwischen der (wahren) Trennungsenergie und der Frequenz der Valenzschwingung einer bestimmten Bindung ein Zusammenhang besteht und bei welchen Molekülen dieser Zusammenhang hervortritt. Zur Ausschaltung des Einflusses der schwingenden Massen betrachtet man zweckmäßig statt der Frequenzen die Kraftkonstanten, die die Krümmung der Potentialmulde in der Umgebung des Grundschwingungsquants angeben. Soll zwischen den Kraftkonstanten und den wahren Trennungsenergien eine Beziehung bestehen, so muß:

1. Die wahre Trennungsenergie die Tiefe der Potentialmulde von der Asymptote bis zum Potentialminimum angeben; d. h. es darf kein Abstoßungsast die Potentialmulde kreuzen, es muß sich also um eine isoelektronische Trennung handeln.

2. Die Frequenz der betrachteten Bindung muß klein oder groß sein gegenüber den anderen im Molekül auftretenden Frequenzen gleicher Symmetrie, damit gegenseitige Beeinflussungen vermieden werden, d. h. es muß sich um sog. „charakteristische Frequenzen“ handeln [vgl. KOHLRAUSCH (11), S. 134].

<sup>1</sup> Die in diesem Abschnitt benutzten Frequenzen und Kraftkonstanten sind, falls nichts anderes angegeben, dem LANDOLT-BÖRNSTEIN bzw. KOHLRAUSCH (11) entnommen.

3. Ein Zusammenhang zwischen den Trennungsenergien und Frequenzen bzw. Kraftkonstanten der Valenzschwingungen läßt sich nur durch Vergleich verschiedener Moleküle feststellen. Es müssen hierbei jedoch die Potentialmulden dieser Moleküle in bezug auf Breite und Tiefe einander ähnlich verlaufen, d. h. es muß sich um Moleküle einer homologen Reihe handeln.

Zur Ableitung der fraglichen Beziehung betrachten wir die an der betreffenden Bindung gegeneinander schwingenden Molekülbruchstücke als starre Körper, so daß für die Frequenz

$$(1) \quad \omega_0 = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{f}{\mu}} \text{ cm}^{-1}$$

gesetzt werden kann ( $f =$  Kraftkonstante, dyn/cm;  $\mu =$  reduzierte Masse). Die Kraftkonstante  $f$  wird nun der wahren Trennungsenergie einfach proportional gesetzt, da für eine tiefere Potentialmulde auch eine größere Krümmung zu erwarten ist, also:

$$(2) \quad f = \text{const}' \cdot D_e,$$

wodurch:

$$(3) \quad \omega_0 = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{D_e}{\mu}}.$$

Die Beziehung wurde zuerst von EUCKEN (3) angegeben und an einer Reihe hauptsächlich zweiatomiger Moleküle geprüft. Sie folgt übrigens auch aus dem bekannten MORSEschen Potentialansatz:

$$E(r) = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2,$$

wenn man bei  $r = r_e$ :

$$\frac{\partial^2 E(r)}{\partial r^2} = f \text{ setzt } ^1.$$

Die Anwendbarkeit dieser Beziehung ist infolge der obigen Voraussetzungen 1—3 natürlich sehr beschränkt und besitzt wegen der stark vereinfachten Ableitung nur den Charakter einer Überschlags- und Interpolationsformel. Trotzdem stimmt sie in einigen Fällen bemerkenswert gut. Dies zeigt z. B. Tabelle 31 für Cl-, Br- und J-Methyl.

<sup>1</sup> Eine etwas andere Beziehung liefert das Anharmonizitätsglied:

$$\omega_e x_e = \frac{h \cdot c \cdot \omega_e^2}{4 D_e},$$

also:

$$D_e = \frac{h \cdot c}{4 \omega_e x_e} \cdot \omega_e^2.$$

Bei Kenntnis der Größe  $\omega_e x_e$  läßt sich hier die Trennungsenergie  $D_e$  absolut berechnen. Abgesehen von dem Näherungscharakter auch dieser Beziehung sind die Anharmonizitätsglieder der Valenzschwingungen etwas komplizierterer Moleküle zu wenig bekannt, so daß wir sie nicht weiter verwenden werden.

Tabelle 31. Methylhalogenide.

	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\mu$ ( $O_2=16$ )	$D_e$ (kcal/Mol)	$\frac{\omega_0}{\sqrt{\frac{D_e}{\mu}}}$	f nach SUTHERLAND und DENNISON	$\frac{D_e}{f}$
$\text{CH}_3 \dots \text{Cl}$	732	10,55	$87 \pm 3,5$	$255 \pm 5$	3,5	$24,8 \pm 1$
$\text{CH}_3 \dots \text{Br}$	610	12,65	$73 \pm 3,5$	$254 \pm 6$	2,9	$25,2 \pm 1,2$
$\text{CH}_3 \dots \text{J}$	532	13,42	$58 \pm 3,5$	$256 \pm 8$	2,3	$25,2 \pm 1,5$

Das Methylfluorid fällt jedoch bereits aus der Reihe heraus; denn mit  $\omega_0 = 1048 \text{ cm}^{-1}$  und  $\mu = 8,38$  erhält man aus  $\frac{\omega_0}{\sqrt{\frac{D_e}{\mu}}} = 255$  einen

Wert von  $D_e = 143 \text{ kcal}$ , der im Vergleich zu  $D_e(\text{CH}_3 \dots \text{H}) = 112,5 \pm 3,5 \text{ kcal}$  viel zu hoch liegt. Es tritt hier offenbar schon eine Angleichung an die Schwingungsformen des  $\text{CH}_4$  ein.

Als weiteres Beispiel seien einige Cyanverbindungen angeführt:

Tabelle 32. Cyanverbindungen.

	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\mu$ ( $O_2=16$ )	$D_e$ (kcal/Mol)	$\frac{\omega_0}{\sqrt{\frac{D_e}{\mu}}}$	f nach KOHLEAUSCH	$\frac{D_e}{f}$
$\text{H} \dots \text{CN}$	3290	0,9725	$102 \pm 2$	$322 \pm 3,5$	5,40	$18,9 \pm 0,4$
$\text{Cl} \dots \text{CN}$	729	15,00	$70 \pm 2$	$337 \pm 5$	5,15	$13,6 \pm 0,4$
$\text{Br} \dots \text{CN}$	580	19,62	$59,5 \pm 3,5$	$333 \pm 10$	4,17	$14,3 \pm 0,8$
$\text{J} \dots \text{CN}$	470	24,58	$49 \pm 2$	$312 \pm 6$	2,95	$16,6 \pm 0,7$
$\text{NC} \dots \text{CN}$	842	13,00	$82,5 \pm 4$	$334 \pm 7$	5,17	$16,0 \pm 0,8$

Hier gliedern sich auch  $(\text{CN})_2$  und  $\text{HCN}$  der Reihe der Halogenide an. Man darf also erwarten, daß auch für  $\text{FCN}$   $\frac{\omega_0}{\sqrt{\frac{D_e}{\mu}}} = 325 \pm 15$  oder

$D_e = (1,05 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot \omega_0^2$  gilt<sup>1</sup>; allerdings scheint in diesem Falle  $\omega_0$  noch nicht gemessen zu sein.

Das Molekül  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Acetonitril, steht zwischen den Tabellen 31 und 32 und ergibt mit  $\omega_0 = 918 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu = 9,53$ ,  $D_e = 95,5 \pm 3,5 \text{ kcal}$  einen Wert von  $\frac{\omega_0}{\sqrt{\frac{D_e}{\mu}}} = 290 \pm 6$ , der ebenfalls zwischen denen der

beiden obigen homologen Reihen liegt.

<sup>1</sup> Angesichts der großen Unsicherheit von  $\pm 10\%$  gelangt man hier durch direkte Interpolation der Trennungsenergien, die  $D_e(\text{F} \dots \text{CN}) = 85 \pm 10 \text{ kcal}$  liefert, zu einem ebenso verlässlichen Wert.

Sieht man davon ab, die gegeneinander schwingenden Molekülbruchstücke als in sich starr anzusehen und verwendet stattdessen in Gl. (2) die Kraftkonstanten, wie sie aus dem Potentialansatz für das gesamte Molekül folgen, so zeigt sich für die Methylhalogenide auch hier gute Übereinstimmung [6. und 7. Spalte der Tabelle 31,  $f$ -Werte nach SUTHERLAND und DENNISON (273)]. Bei den Cyanverbindungen, 6. und 7. Spalte der Tabelle 32, wird die Übereinstimmung wesentlich schlechter [ $f$ -Werte nach KOHLRAUSCH (11)], es scheint sich hier durch das vereinfachte Verfahren eine Reihe verschiedener Fehler zu kompensieren.

Diese beiden ausführlichen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie vorsichtig man bei Aussagen über den Zusammenhang von Frequenzen und Kraftkonstanten von Valenzschwingungen mit den Trennungsenergien der betreffenden Bindungen sein muß. Es sollen nun noch wenige qualitative Hinweise auf Zusammenhänge dieser Art gegeben werden.

a) C-H-Bindungen. In den Spektren der normalen, gesättigten Paraffine zeigt sich dieselbe Regelmäßigkeit, die ROSSINI in den Verbrennungswärmen dieser Stoffe feststellte: ab etwa  $n=3$  werden die Spektren der an irgendwelchen Gruppen substituierten Alkyle  $C_nH_{2n+1}$  fast identisch mit den Spektren der Paraffine  $C_nH_{2n+2}$  selbst. Die Unterschiede in den Frequenzen primär, sekundär und tertiär gebundener H-Atome, die zur Abschätzung von Unterschieden der betreffenden Trennungsenergien führten — inzwischen auf reaktionskinetischem Wege bestätigt — wurden bereits früher (S. 44) erwähnt. Am deutlichsten zeigt sich der Zusammenhang zwischen Trennungsenergie und Valenzschwingung bei den an Mehrfachbindungen sitzenden H-Atomen:

	$C_2H_4$	$C_2H_2$	$C_2H_2$	HCN
$f(C-H)$	4,79	4,99	5,82	5,40

Entsprechend der Zunahme der C-H-Kraftkonstanten von Äthan über das Äthylen zum Acetylen ist — dem sonstigen Verhalten dieser Moleküle nach — auch eine Erhöhung der C-H-Trennungsenergie zu erwarten. Quantitative Werte konnten in der vorliegenden Arbeit wegen Mangel an diesbezüglichen Daten allerdings nicht abgeleitet werden. Bei C-X-Mehrfachbindungen mit  $X \neq C$  ist eine größere Kraftkonstante der C-H-Bindung nicht ohne weiteres ein Anzeichen für größere Trennungsenergie, wie das Beispiel des HCN zeigt, bei dem der  $f$ -Wert zwischen denen des  $C_2H_4$  und  $C_2H_2$  liegt, die wahre Trennungsenergie  $D_e(H \dots CN) = 102 \pm 3$  kcal aber geringer ist als die entsprechende im Äthan:  $D_e(H \dots C_2H_5) = 109 \pm 3$  kcal.

Eine Erniedrigung der Kraftkonstanten von C-H-Bindungen in konjugierter Stellung zu mehrfachen C-C-Bindungen (Propylen, Methylacetylen) scheint noch nicht sicher nachgewiesen zu sein, ist aber entsprechend dem Verhalten der Trennungsenergien zu erwarten.

Bei gesättigten Ringen gilt die Regel, daß mit zunehmender Ringspannung eine Erhöhung der Kraftkonstanten der unmittelbar am Ring sitzenden C-H-Bindungen eintritt, wie von KOHLRAUSCH am Beispiel des Cyclopentans und Cyclopropane gezeigt wurde [(11), S. 156]. Entsprechendes dürfte für die C-H-Trennungsenergien gelten.

Im ungesättigten Ring des Benzols schließlich ist die Kraftkonstante  $f(\text{C-H}) = 5,02$  gleich der im Äthylen, so daß auch die Trennungsenergien etwa gleich sein werden.

b) **C-C-Bindungen.** Für die gesättigten Paraffine gilt das oben bei den C-H-Bindungen Gesagte. Die starke Abweichung des Ganges der C-C-Kraftkonstanten vom Äthan über das Äthylen zum Acetylen vom Gang der Trennungsenergien wurde bereits früher (S. 42) ausführlich besprochen. Eine Erhöhung der Kraftkonstanten einfacher C-C-Bindungen, die unmittelbar an C-C-Mehrfachbindungen sitzen, sowie Erniedrigung der Kraftkonstanten in konjugierter Stellung zu Mehrfachbindungen kann, ähnlich wie bei den C-H-Bindungen, noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Erhöhung der Ringspannung in gesättigten Ringen vermindert die Kraftkonstanten der Ring-C-C-Bindungen. Dies konnte am Beispiel des Cyclopropane auch für die Trennungsenergie (Ringaufspaltung) gezeigt werden (vgl. S. 51). Im Benzolring liegt die C-C-Kraftkonstante  $f = 7,58$  zwischen der im  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $f = 5,62$ ) und im Äthylen ( $f = 8,67$ ), für die Energie der Ringaufspaltung ist demnach auch ein zwischenliegender Wert zu erwarten.

c) **C-Halogenbindungen.** Hier ist lediglich zu sagen, daß die Frequenzen der Bindungen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}; \text{Br}; \text{J}$ ) mit steigendem  $n$  bis etwa  $n = 3$  abnehmen, bei C-Cl z. B. von 710 auf  $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ . Ebenso vermindern sich die Frequenzen in der Reihenfolge primär — sekundär — tertiär gebundenes X-Atom, beim C-Cl:  $\sim 650$  bis  $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$ . Wenn auch diese Erniedrigungen zum Teil auf den Einfluß der schwingenden Massen zurückzuführen sein dürften, so stehen sie doch in Einklang mit dem Gang der Trennungsenergien und zeigen, daß sich die C-Halogen-Bindungen grundsätzlich ebenso verhalten wie die C-H-Bindungen.

## D. Trennungsenergien und Radikale in Lösungen.

Der Begriff der „freien Radikale“ wurde historisch zuerst an der Dissoziation des Hexaphenyläthans und ähnlicher hochmolekularer Verbindungen entwickelt, die sich alle dadurch auszeichnen, daß an einer — oder auch zwei — Einzelbindungen mehrere aromatische Gruppen substituiert sind. Diese Einzelbindungen dissoziieren in Lösung zum Teil außerordentlich leicht. So finden ZIEGLER und Mitarbeiter (312, 313) für die Dissoziationsenergie des *Hexaphenyläthans* in zwei Triphenyl-

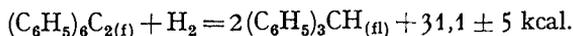
methylradikale durch Extinktionsmessungen in 9 verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 8° und 43° C einen Wert von:

$$D_{\text{Lös}}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\dots\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] = 11 \pm 1 \text{ kcal.}$$

In ähnlicher Weise berechnet WOOSTER (307) aus kolorimetrischen Messungen von GOMBERG und SULLIVAN (104) die Dissoziationsenergie des Di- $\beta$ -naphthyl-Tetraphenyläthans in Toluol- und Chloroformlösung zu  $13 \pm 1$  kcal, ferner nach Messungen von GOMBERG und FORRESTER (103) die Dissoziationsenergien von drei symmetrischen Dimethoxyphenyl-Tetraphenyläthanen in Toluol- und Brombenzollösung zu  $12 \pm 1$  kcal (Minimalwert). Hiernach treffen die auf weitgehenden Annahmen beruhenden Schätzungen CONANTS (59) für die Dissoziationsenergie dieser und sehr wahrscheinlich auch der anderen, ähnlichen Moleküle — hauptsächlich aus kryoskopischen Daten — nicht zu.

Auch bei einer Reihe anderer, ähnlich substituierter Äthane ist Dissoziation in Lösung beobachtet worden [vgl. SCHLENK und Mitarbeiter (242) (Biphenyl-Äthane), CONANT und Mitarbeiter (59, 60) (Dixanthyl-Äthane) sowie die Arbeiten der Schulen von ZIEGLER und von GOMBERG], doch liegen sichere Bestimmungen weiterer Dissoziationsenergien bisher nicht vor.

Von besonderem Interesse ist die Bestimmung der *Hydrierungswärme* von Hexaphenyläthan zu Triphenylmethan, die von BENT und CUTHBERTSON (33) kalorimetrisch in Äthylacetatlösung durchgeführt wurde. Es ergab sich:



Mit der gleichzeitig gemessenen Lösungswärme des Hexaphenyläthans von  $-5,1 \pm 0,1$  kcal, die wegen der teilweisen Dissoziation nach den Ergebnissen ZIEGLERS auf  $-3,7 \pm 0,1$  kcal korrigiert wurde, ergibt sich die Wärmetönung im gelösten Zustand zu  $34,8 \pm 0,5$  kcal.

Nimmt man hierzu die von ZIEGLER (allerdings in anderen Lösungsmitteln) gemessene Dissoziationsenergie von  $11 \pm 1$  kcal sowie die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs (104 kcal), so ergibt sich:

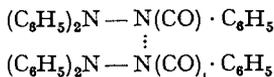
$$D_{\text{Lös}}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\dots\text{H}] = 75 \pm 1,5 \text{ kcal.}$$

Die Abtrennungenergie des H-Atoms wird also durch die Substitution der drei Phenylgruppen bei weitem nicht so geschwächt wie die Trennungenergie der C-C-Bindung; sie liegt beispielsweise nur um 15 kcal tiefer als die Abtrennungenergie des H-Atoms aus dem Trichlormethan im Gaszustand.

Ähnliche Erscheinungen wie bei den phenylsubstituierten Äthanen treten beim *Hydrazin* auf. Tetraphenylhydrazin ist etwas stabiler als Hexaphenyläthan, Zerfall in Diphenylstickstoffradikale in Toluollösung wird erst bei 90—100° C beobachtet, ähnlich verhält sich das gemischte Molekül Triphenylmethyl-Diphenylamin [vgl. WIELAND und LECHER (303)]. Substitution größerer Arylgruppen führt zu stärkerer Dissoziation [vgl. WIELAND

(301, 302)]. Angaben über Dissoziationsenergien liegen bei den substituierten Hydrazinen nicht vor.

Dagegen bestimmten GOLDSCHMIDT und BADER (102) die Dissoziationsenergien von substituierten Tetrazanen — die sich von der Verbindung  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{NH}-\text{NH}_2$  herleiten — durch Gleichgewichtsmessung bei verschiedenen Temperaturen ( $-18$  bis  $-50^\circ\text{C}$ , Einfrieren des Gleichgewichts, anschließende Titration). Sie erhielten für die Trennungsenergie des Tetraphenyl-dibenzoyl-Tetrazans:



in verschiedenen Lösungsmitteln Werte von 5—10 kcal. Eine Reihe höher substituerter Tetrazane lieferte Trennungsenergien, die sich von 7,5 bis 18 kcal bewegen.

Auch bei organischen *Bleiverbindungen* sind ähnliche Dissoziationserscheinungen bekannt; so zerfallen Hexacyclohexyl-plumban [KRAUSE und REISSAUS (154)] sowie Hexaäthylplumban [MIDGLEY und Mitarbeiter (172)] in verdünnter Benzollösung vollständig zu Tricyclohexylblei und Triäthylblei.

Bemerkenswerterweise konnte beim Hexaphenylsilan selbst in siedender Xylollösung keine Dissoziation festgestellt werden [vgl. SCHLENK und Mitarbeiter (243)].

Über weitere organische Radikale in Lösungen, von denen allerdings keine Dissoziationswärmen bekannt sind, vgl. HÜCKEL (8).

Es erhebt sich nun zunächst die Frage, wieweit die in Lösung gemessenen Trennungsenergien mit den im Gaszustand geltenden verglichen werden können. Zwischen diesen beiden Trennungsenergien gilt folgende Beziehung:

$$D = D_{\text{Lös}} + 2 Q_{\text{Lös}}(\text{R}_g) - L(\text{M}_f) - Q_{\text{Lös}}(\text{M}_f),$$

worin  $Q_{\text{Lös}}(\text{R}_g)$  die Lösungswärme der (als gleich angenommenen) Radikale aus dem gasförmigen Zustand,  $Q_{\text{Lös}}(\text{M}_f)$  die Lösungswärme der ungespaltenen Moleküle aus dem festen Zustand und  $L(\text{M}_f)$  deren Sublimationswärme bedeutet.

Über diese Wärmetönungen liegen allerdings selbst beim Hexaphenyläthan noch keine sicheren Daten vor. Die Unabhängigkeit der gefundenen Dissoziationsenergie vom Lösungsmittel [ZIEGLER und EWALD (312)] bedeutet lediglich, daß die Differenz der Lösungswärmen vom Lösungsmittel wenig beeinflußt wird. Zwar haben BENT und CUTHBERTSON (34) den Druck über festem Hexaphenyläthan zwischen  $75^\circ$  und  $122^\circ\text{C}$  gemessen und halten — wegen der absoluten Größe dieser Drucke ( $5 \cdot 10^{-5}$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$  mm) und der Geradlinigkeit der logarithmischen Druckkurve — die daraus abgeleitete Wärmetönung von  $27,1 \pm 1,5$  kcal für die Sublimationswärme  $L(\text{M}_f)$ , doch tritt hierbei eine langsame, unter Druckanstieg und Triphenylmethanbildung verlaufende Zersetzung ein. Andererseits bestimmen diese Autoren die Sublimationswärme des Triphenylmethans — aus ähnlichen, ohne Zersetzung verlaufenden Messungen zwischen  $26^\circ$  und  $90^\circ\text{C}$  — zu  $24,1 \pm 1$  kcal, so daß der

obige Wert für  $L(M_f)$  viel zu niedrig liegen dürfte. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß in den von BENT und CUTHBERTSON angewandten Temperatur- und Druckgebieten vollständige Dissoziation des Hexaphenyläthans eintritt; in diesem Falle wäre  $L(M_f) + D = 2 \cdot (27,4 \pm 1,5) = 55 \pm 3$  kcal zu setzen. Nimmt man nun für die Sublimationswärme des Hexaphenyläthans einen Wert an, der um etwa 5 kcal kleiner ist als das Doppelte der Sublimationswärme des Triphenylmethans, was nach sonstigen Erfahrungen vernünftig erscheint, so erhält man  $D \approx 12$  kcal, also Übereinstimmung mit  $D_{\text{Lös}}$ .

Wenn somit auch  $D \simeq D_{\text{Lös}}$  wahrscheinlich ist, so kann diese vor allem in den theoretischen Arbeiten übliche Gleichsetzung heute jedoch noch keinesfalls als gesichert gelten.

Schließlich soll noch die Frage nach der Ursache der Erniedrigung der Trennungsenergie in diesen Verbindungen kurz gestreift werden. Aus den experimentellen Untersuchungen von BENT und Mitarbeitern (35, 33, 32, 34) folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die sterische Hinderung durch den Raumbedarf der substituierten Gruppen mit derselben Größenordnung an dieser Erniedrigung beteiligt ist wie die Stabilisierung der entstehenden Radikale durch die sog. Resonanzwechselwirkung. Zu derselben Ansicht kommt ZIEGLER (311). Demgegenüber vertreten HÜCKEL (133, 134), sowie PAULING und WHELAND (205) in ihren theoretischen Arbeiten den Standpunkt, daß die Resonanzenergie für den gesamten Effekt verantwortlich zu machen sei. Wegen der etwas voneinander abweichenden Anschauungen über das Wesen dieser Resonanzwechselwirkung muß auf die Originalarbeiten selbst verwiesen werden. Die numerischen Ergebnisse stimmen in beiden Fällen nur größenordnungsmäßig mit den wenigen, experimentell bestimmten Dissoziationsenergien überein, betreffs PAULING und WHELAND vgl. WOOSTER (307). Auch mit unserem neuen Wert von 94 kcal für die Trennungsenergie der C-C-Bindung im normalen Äthan wird die Übereinstimmung nicht besser — PAULING und WHELAND benutzen einen Wert von 84 kcal, HÜCKEL 71 kcal — bei den Rechnungen HÜCKELs sogar wesentlich schlechter. Nun sind die Theorien über Resonanzenergien zwar elastisch genug, um sich dem jeweiligen Stand des Wertes der C-C-Trennungsenergie anpassen zu können — aber gerade dies zeigt, daß die numerischen Ergebnisse dieser Theorien, wie schon in der Einleitung betont, mit größter Vorsicht aufgenommen werden müssen.

### Zusammenfassung, Ergebnisse allgemeiner Art.

**1. Trennungsenergien, additive Bindungsenergien, Valenzschwingungen.** Die *effektive Trennungsenergie* einer einzelnen Bindung wird definiert als derjenige Energiebetrag, der aufgewendet werden muß, um ein im energetischen Grundzustand befindliches Molekül an der betreffenden Bindung in zwei Bruchstücke aufzuspalten, die sich nach erfolgter

Trennung ebenfalls in ihren energetischen Grundzuständen befinden. Grundzustand ist der energetisch tiefste, gasförmige Zustand beim absoluten Nullpunkt. Erfolgt die Aufspaltung ohne Änderung der Elektronenkonfiguration, so spricht man von einer *isoelektronischen*, andernfalls von einer *heteroelektronischen* Trennungsenergie. Berücksichtigung der Nullpunktenergien liefert die *wahre* Trennungsenergie. Die *Ermittlung* der Trennungsenergien gründet sich auf Ergebnisse der Reaktionskinetik und der Photochemie, indem die Differenz der Aktivierungsenergien einer Elementarreaktion, an der Radikale teilhaben, gleich deren Wärmetönung bei 0° abs. gesetzt wird. Als Elementarreaktionen werden bimolekulare Austauschreaktionen verwendet. Auch Ergebnisse der Bandenspektroskopie werden mit herangezogen. Diese Trennungsenergien unterscheiden sich grundsätzlich von den *additiven Bindungsenergien*, die dadurch definiert sind, daß zur gleichzeitigen Aufspaltung *aller* in einem Molekül vorhandener Bindungen eine Energie (atomare Bildungswärme) benötigt wird, die sich aus additiven Bestandteilen zusammensetzt, welche für die einzelnen, im Molekül vorhandenen Bindungen als charakteristisch angesehen werden. Die Verwendung solcher Bindungsenergien zur Schätzung von Abtrennenergien führt bei drei- und mehratomigen Molekülen in der Regel zu vollkommen falschen Werten. Die Trennungsenergien bestimmter Bindungen sind vielmehr in unerwartetem Maße abhängig von Substituenten. Zur Erklärung dieser Abhängigkeit reicht weder die Annahme einer Wechselwirkung zwischen den H-Atomen [DEITZ (67)] noch COULOMBSche Dipolwechselwirkung [SOPER (257)] aus. Auch die quantenmechanische Resonanzwechselwirkung [HÜCKEL (133, 134); PAULING (15, 203, 204, 205)] liefert in ihrem heutigen Stande keine befriedigende Deutung, wie insbesondere an den substituierten Äthanen und an den Radikalen in Lösung gezeigt wird.

Ein Parallelismus zwischen den Trennungsenergien und den Frequenzen bzw. Kraftkonstanten der betreffenden Bindungen besteht nur qualitativ in besonderen Fällen homologer Verbindungen. Besonders auffallend ist die Diskrepanz zwischen Kraftkonstanten und Trennungsenergien in der Reihe Äthan, Äthylen, Acetylen.

**2. Trennungsenergien, Einfluß von Substituenten.** Beim Methan und beim Ammoniak tritt bei der stufenweisen Abtrennung der H-Atome ein ausgeprägtes Minimum in den Trennungsenergien auf, das in beiden Fällen an derselben Stelle:  $\text{CH}_2 = \text{CH} + \text{H}$  bzw.  $\text{NH}_2 = \text{NH} + \text{H}$  liegt, nicht aber bei  $\text{CH}_3 = \text{CH}_2 + \text{H}$ , wie bisher fast allgemein angenommen wurde. Von einer vor anderen Radikalen ausgezeichneten Stabilität des  $\text{CH}_2$ -Radikals, wie ebenfalls häufig vermutet wurde, kann daher nicht die Rede sein, wie auch an einer Reihe experimenteller Ergebnisse gezeigt wird.

Mit der Lage dieses Minimums beim  $\text{CH}_4$  hängt es zusammen, daß die Trennungsenergie der C-C-Bindungen in der Reihe  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  ein

Maximum [ $D_0(\text{H}_2\text{C}\dots\text{CH}_2) = 158$  kcal] durchläuft und daß sich die Dreifachbindung  $D_0(\text{HC}\dots\text{CH})$  mit 139 kcal im Gegensatz zu üblichen Anschauungen wesentlich schwächer ergibt als die Doppelbindung.

Ein Musterbeispiel für konstitutionelle Beeinflussung einer Trennungsenergie bildet die C-C-Bindung im Äthan (94 kcal), die über 74 kcal im Glyoxal und 66 kcal im Hexachloräthan bis zu 11 kcal im Hexaphenyläthan (in Lösung) absinkt!

Aber auch die Trennungsenergien der C-C-Bindungen in gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind nicht konstant, sondern nehmen mit steigender Kettenlänge um einige kcal (von 94 auf 90 kcal) ab. Ähnlich verhalten sich die Trennungsenergien der primären C-H-Bindungen, die von 106,5 kcal im Methan auf 100 kcal in den höheren Kohlenwasserstoffen absinken. Die sekundären H-Atome sind um weitere 2,5 kcal, die tertiären um 4 kcal schwächer gebunden. Dasselbe läßt sich von den C-Halogenbindungen sagen. Die Abtrennenergie der primär gebundenen OH-Gruppen nimmt dagegen mit steigender Kettenlänge um wenige kcal (96 bis 98) zu.

Einen besonderen Typ von Substitutionsbeeinflussung zeigen die Trennungsenergien in den chlorierten Methanen und in der Reihe  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ . Hier werden durch Aufnahme von schwächer gebundenen Atomen (Cl und S) in den Molekülverband auch die Abtrennenergien der stärker gebundenen (H und O) herabgesetzt, umgekehrt wird durch Aufnahme stärker gebundener Atome die Bindung schwächer gebundener gefestigt. Eine Ausnahme hiervon bildet das  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , in dem das erste abzutrennende O-Atom stärker gebunden ist als im  $\text{SO}_2$ .

Auffallend stark sind die Trennungsenergien der C-X-Bindungen im Falle heteroelektronischer Aufspaltung vom Substituenten X abhängig. So betragen die Trennungsenergien  $D_0(\text{X}\dots\text{CO})$  mit  $\text{X} = \text{H}$ : 24,5;  $\text{X} = \text{CH}_3$ : 15;  $\text{X} = \text{Cl}$ : 6;  $\text{X} = \text{Br}$ :  $\simeq 0$  kcal; die Trennungsenergien  $D_0(\text{X}\dots\text{C}_2\text{H}_4)$  mit  $\text{X} = \text{H}$ : 32 kcal;  $\text{X} = \text{J}$ : 5 kcal.

Die CO-Gruppe hat auf die Trennungsenergie  $\alpha$ -ständiger Atome und Gruppen keine verstärkende, wohl aber häufig erniedrigende Wirkung. So sind die Abtrennenergien der  $\text{CH}_3$ -Gruppe und des  $\alpha$ -ständigen H-Atoms im Acetaldehyd (und Formaldehyd) wesentlich geringer als im Äthan (und Methan); die Abtrennenergien der Halogenatome aus den Acetylhalogeniden sind etwa denen in den Äthylhalogeniden gleich. Auch in den  $\text{X}\cdot\text{C}:\text{N}$ -Molekülen wird die Trennungsenergie der C-X-Bindung durch die C:N-Gruppe nicht verstärkt (gegenüber den entsprechenden  $\text{X}\cdot\text{CH}_3$ -Verbindungen), bei  $\text{X} = \text{H}$ , Cl, Br, J und CN sogar wesentlich geschwächt.

**3. Reaktionskinetische Ergebnisse.** Die Aufspaltung von Alkylradikalen durch H-Atome:  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 = 2\text{CH}_3$ ;  $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$  usw. sowie die (heteroelektronische) Anlagerung von H-Atomen an Doppelbindungen:  $\text{H} + \text{CO} = \text{HCO}$ ;  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_3\text{H}_7$  usw.

benötigen nur eine kleine Aktivierungsenergie. Reaktionen dieser Art verlaufen bereits bei Zimmertemperatur.

Die aus den Aktivierungsenergien bisher für monomolekular gehaltener Zerfallsreaktionen (Alkyljodide und Alkylnitrite) abgeleiteten Trennungsenergien erweisen sich nicht als zuverlässig. Es erscheint daher eine Nachprüfung des Reaktionsmechanismus dieser thermischen Zersetzungen nötig.

#### Literaturverzeichnis.

##### 1. Sammelwerke, Monographien u. dgl.

1. BICHOWSKY, F. R. and F. D. ROSSINI: Thermochemistry of Chemical Substances. New York: Reinhold Publ. Corp. 1936.
2. BONHOEFFER, K. F. u. P. HARTECK: Grundlagen der Photochemie. Dresden: Theodor Steinkopff 1933.
3. EUCKEN, A.: Energie- und Wärmehalt. Handbuch der Experimentalphysik, herausgeg. von WIEN-HARMS, Bd. VIII/1. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1929.
4. — Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II, 2. Aufl., Kap. „Reaktionskinetik“. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1942.
5. — Physikalische, chemische und technische Zahlenwerte (demnächst erscheinende 6. Aufl. des LANDOLT-BÖRNSTEIN), Tabelle 2311.
6. HERZBERG, G.: Atomspektren und Atomstruktur. Dresden: Theodor Steinkopff 1936.
7. — Molekülspektren und Molekülstruktur, Bd. I. Dresden: Theodor Steinkopff 1939.
8. HÜCKEL, W.: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1940.
9. JUSTI, E.: Spezifische Wärme ... technischer Gase. Berlin: Springer 1938.
10. KELLEY, K. K.: The free energies of vaporization und vapour pressures of inorganic substances. U.S. Dep. int. Bur. of Mines, Bull. 1935, 383.
11. KOHLRAUSCH, K. W. F.: Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. Berlin: Springer 1931; Erg.-Bd. 1938.
12. LEWIS, G. N. and M. RANDALL: Thermodynamics. New York: McGraw-Hill 1923.
13. LUMMER, O.: Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1914.
14. — Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik. München u. Berlin: Oldenbourg 1918.
15. PAULING, L.: Nature of the Chemical Bond. Ithaca, New York 1939.
16. RICE, F. O. and K. K. RICE: The aliphatic free Radicals. Baltimore 1935.
17. SCHUMACHER, H.-J.: Chemische Gasreaktionen. Dresden: Theodor Steinkopff 1938.

##### 2. Einzelarbeiten.

18. AKEROYD, E. J. and R. G. W. NORRISH: J. chem. Soc. Lond. 1936, 890.
19. ALLEN, A. O. and D. V. SICKMAN: J. amer. chem. Soc. 56, 2031 (1934).
20. ARNOLD, L. B. and G. B. KISTIAKOWSKY: J. Chem. Physics 1, 166 (1933).
21. BADGER, R. M. and S. H. BAUER: J. amer. chem. Soc. 59, 303 (1937).
22. BAMFORD, C. H. and R. G. W. NORRISH: J. chem. Soc. Lond. 1938, 1531, 1544.
23. BARAK, M. and D. W. G. STYLE: Nature (Lond.) 135, 307 (1935).

24. BARROW, R. F., T. G. PEARSON and R. H. PURCELL: *Trans. Faraday Soc.* **35**, 880 (1939).
25. BAWN, C. E. H.: *Trans. Faraday Soc.* **34**, 598 (1938).
26. — and W. J. DUNNING: *Trans. Faraday Soc.* **35**, 185 (1939).
27. — and J. MILSTED: *Trans. Faraday Soc.* **35**, 889 (1939).
28. BEESON, C. M. and D. M. YOST: *J. Chem. Physics* **7**, 44 (1939).
29. BELCHETZ, L.: *Trans. Faraday Soc.* **30**, 170 (1934).
30. — and E. K. RIDEAL: *J. amer. chem. Soc.* **57**, 1168 (1935).
31. BENEDICT, W. S., K. MORIKAWA, R. B. BARNES and H. S. TAYLOR: *J. chem. Physics* **5**, 1 (1937).
32. BENT, H. E. and J. E. CLINE: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 1624 (1936).
33. — and G. R. CUTHBERTSON: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 170 (1936).
34. — — *J. amer. chem. Soc.* **58**, 2000 (1936).
35. — — M. DORFMAN and R. E. LEARY: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 165 (1936).
36. BEUTLER, H.: *Physik. Z.* **29**, 893 (1928).
37. — u. E. RABINOWITCH: *Z. physik. Chem. (B)* **8**, 403 (1930).
38. BLACET, F. E. and J. G. ROOF: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 278 (1936).
39. — and D. VOLMAN: *J. amer. chem. Soc.* **60**, 1243 (1938).
40. BLAIR, C. M., P. D. BRASS and D. M. YOST: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 1916 (1934).
41. BODENSTEIN, M., W. BRENSCHEDE u. H. J. SCHUMACHER: *Z. physik. Chem. (B)* **40**, 121 (1938).
42. — u. P. W. SCHENK: *Z. physik. Chem. (B)* **20**, 420 (1933).
43. BONE, W. A.: *Trans. Faraday Soc.* **30**, 148 (1934).
44. BONHOEFFER, K. F. u. P. HARTECK: *Z. physik. Chem. (A)* **139**, 64 (1928).
45. — u. T. G. PEARSON: *Z. physik. Chem. (B)* **14**, 1 (1931).
46. — u. H. REICHHARDT: *Z. physik. Chem. (A)* **139**, 75 (1928).
47. BOOTH, H. and E. J. BOWEN: *J. chem. Soc. Lond.* **127**, 342 (1925).
48. BORN, F.: *Z. techn. Physik* **1**, 24 (1926).
49. BRACKETT, F. S.: *Proc. nat. Acad. Sci. Paris* **14**, 857 (1928).
50. BRAUN, v. u. G. LEMKE: *Ber. dtsch. chem. Ges.* **55**, 3536 (1922).
51. BRAUNWARTH, V. u. H.-J. SCHUMACHER: *Kolloid-Z.* **89**, 184 (1939).
52. BURTON, M.: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 1655 (1936).
53. — *J. amer. chem. Soc.* **60**, 212 (1939).
54. — *J. Chem. Physics* **7**, 1072 (1939).
55. — H. A. TAYLOR and T. W. DAVIS: *J. Chem. Physics* **7**, 1080 (1939).
56. CARRUTHERS, J. E. and R. G. W. NORRISH: *J. chem. Soc. Lond.* **1936**, 1036.
57. CHRISTY, A. u. S. M. NAUDÉ: *Physic. Rev.* **37**, 490, 903 (1931).
58. CONANT, J. B.: *J. Chem. Physics* **1**, 427 (1933).
59. — and M. W. EVANS: *J. amer. chem. Soc.* **51**, 1932 (1929).
60. — and B. S. GARVEY: *J. amer. chem. Soc.* **49**, 2084 (1927).
61. CREMER, E., J. CURRY u. M. POLANYI: *Z. physik. Chem. (B)* **23**, 445 (1933).
62. CROSS, P. C.: *J. Chem. Physics* **3**, 168 (1935).
63. — *J. Chem. Physics* **3**, 825 (1935).
64. CUNNINGHAM, J. P. u. H. S. TAYLOR: *J. Chem. Physics* **6**, 359 (1938).
65. CUTHBERTSON, G. R. and G. B. KISTIAKOWSKY: *J. Chem. Physics* **3**, 631 (1935).
66. DAVIS, T. W. and M. BURTON: *J. Chem. Physics* **7**, 1075 (1939).
67. DEITZ, V.: *J. Chem. Physics* **3**, 58, 436 (1935).
68. ECKMANN, J. R. and F. D. ROSSINI: *Bur. Stand. J. Res.* **3**, 597 (1929).
69. ESSEX, H. and J. D. CLARK: *J. amer. chem. Soc.* **54**, 1290 (1932).
70. EVANS, M. G.: *J. Chem. Physics* **2**, 445 (1934).
71. EYRING, H.: *J. amer. chem. Soc.* **54**, 3191 (1934).

72. EYSTER, E. H. and R. H. GILLETTE: *J. Chem. Physics* **8**, 369 (1940).
73. FAJANS, K.: *Z. Elektrochem.* **31**, 63 (1925).
74. FALTINGS, K., W. GROTH u. P. HARTECK: *Z. physik. Chem. (B)* **41**, 15 (1938).
75. FARKAS, A.: *J. chem. Soc. Lond.* **1936**, 26.
76. — and H. W. MELVILLE: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **157**, 625 (1936).
77. — u. H. SACHSSE: *Z. physik. Chem. (B)* **27**, 111 (1934).
78. FEHÉR, F.: *Z. Elektrochem.* **43**, 663 (1937).
79. FINKELNBURG, W. u. H. SCHLUGE: *Naturwiss.* **28**, 576 (1940).
80. — u. H.-J. SCHUMACHER: *Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband 1931*, 704.
81. — — u. G. STIEGER: *Z. physik. Chem. (B)* **15**, 127 (1932).
82. FLETCHER, C. J. M.: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 534 (1936).
83. — and C. N. HINSHELWOOD: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **141**, 41 (1933).
84. — and G. K. ROLLEFSON: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 2137 (1936).
85. FÖRSTER, T.: *Z. physik. Chem. (B)* **27**, 1 (1934).
86. — *Z. Elektrochem.* **43**, 667 (1937).
87. FRANKE, W. u. H.-J. SCHUMACHER: *Z. physik. Chem. (B)* **42**, 297 (1939).
88. FRANKENBURGER, W., H. KLINKHARDT, CH. STEIGERWALD u. W. ZIMMERMANN: *Z. Elektrochem.* **36**, 757 (1930).
89. FRESSENIUS, W. u. J. KARWEIL: *Z. physik. Chem. (B)* **44**, 12 (1939).
90. GAVIOLA, E.: *Phil. Mag.* **6**, 1167 (1928).
91. — *Physic. Rev.* **34**, 1373 (1929).
92. — and R. W. WOOD: *Phil. Mag.* **6**, 1191 (1928).
93. GEIB, K. H.: *Erg. exakt. Naturwiss.* **15**, 44 (1936).
94. — *Habilitationsschrift Leipzig 1937*.
95. — *Z. Elektrochem.* **44**, 81 (1938).
96. — u. P. HARTECK: *Z. physik. Chem. (A)* **170**, 1 (1934).
97. — u. E. W. R. STEACIE: *Z. physik. Chem. (B)* **29**, 215 (1935).
98. GERSHINOWITZ, H. and O. K. RICE: *J. Chem. Physics* **2**, 273 (1934).
99. GIAUQUE, W. F. and J. D. KEMP: *J. Chem. Physics* **6**, 40 (1938).
100. GOLDFINGER, P. and W. JEUNEHOMME: *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1591 (1936).
101. — W. LASAREFF et B. ROSEN: *C. r. Acad. Sci. Paris* **201**, 958 (1935).
102. GOLDSCHMIDT, S. u. J. BADER: *Liebigs Ann.* **473**, 137 (1929).
103. GOMBERG, M. and G. C. FORRESTER: *J. amer. chem. Soc.* **47**, 2373 (1925).
104. — and F. W. SULLIVAN: *J. amer. chem. Soc.* **44**, 1810 (1922).
105. GORDON, A. R.: *J. Chem. Physics* **3**, 336 (1935).
106. — *J. Chem. Physics* **5**, 30 (1937).
107. GORIN, E.: *Acta Physicochim. URSS.* **8**, 513 (1938).
108. — *Acta Physicochim. URSS.* **9**, 681 (1938).
109. — *J. Chem. Physics* **7**, 256 (1939).
110. — W. KAUZMANN, J. WALTER and H. EYRING: *J. Chem. Physics* **7**, 633 (1939).
111. — and H. S. TAYLOR: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 2042 (1934).
112. GOUBEAU, J.: *Z. physik. Chem. (B)* **45**, 237 (1940).
113. GRAHAME, D. C. and G. K. ROLLEFSON: *J. Chem. Physics* **8**, 98 (1940).
114. GROTH, W.: *Z. Elektrochem.* **45**, 262 (1939).
115. GÜNTHER, P., R. MEYER u. F. MÜLLER-SKJOLD: *Z. physik. Chem. (A)* **175**, 154 (1936).
116. — E. WASSMUTH u. L. A. SCHRYVER: *Z. physik. Chem. (A)* **158**, 297 (1931).
117. — u. K. WEKUA: *Z. physik. Chem. (A)* **154**, 193 (1931).
118. HARESNAPE, J. M., J. M. STEVELS and E. WARHURST: *Trans. Faraday Soc.* **36**, 465 (1940).

119. HARTECK, P., W. GROTH u. K. FALTINGS: *Z. Elektrochem.* **44**, 621 (1938).
120. — u. U. KOPSCH: *Z. physik. Chem. (B)* **12**, 327 (1931).
121. HARTEL, H. v., N. MEER u. M. POLANYI: *Z. physik. Chem. (B)* **19**, 139 (1932).
122. — u. M. POLANYI: *Z. physik. Chem. (B)* **11**, 97 (1931).
123. HEIN, F. u. H. J. MESÉE: *Naturwiss.* **26**, 710 (1938).
124. HELLER, W. and M. POLANYI: *Trans. Faraday Soc.* **32**, 633 (1936).
125. HENKIN, H. and M. BURTON: *J. Chem. Physics* **8**, 297 (1940).
126. HERZBERG, G.: *Chem. Rev.* **20**, 145 (1937).
127. — K. F. HERZFELD and E. TELLER: *J. phys. Chem.* **41**, 325 (1937).
128. — and L. G. MUNDIE: *J. Chem. Physics* **8**, 263 (1940).
129. HILGENDORFF, H. J.: *Z. Physik* **95**, 781 (1935).
130. HINSHELWOOD, C. H., C. J. M. FLETCHER, F. H. VERHOEK and C. A. WINKLER: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **146**, 327 (1934).
131. — and W. K. HUTCHISON: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **111**, 380 (1926).
132. — and L. A. K. STAVELEY: *J. chem. Soc. Lond.* **1936**, 812.
133. HÜCKEL, E.: *Z. Physik* **83**, 632 (1933).
134. — *Trans. Faraday Soc.* **30**, 40 (1934).
135. — *Z. Elektrochem.* **43**, 827 (1937).
136. HUGHES, A. M., R. J. CORRUCINI and E. C. GILBERT: *J. amer. chem. Soc.* **61**, 2639 (1939).
137. HUKUMOTO, Y.: *J. Chem. Physics* **3**, 164 (1935).
138. IREDALE, T.: *Z. physik. Chem. (B)* **20**, 340 (1933).
139. JAHN, F. P.: *J. Chem. Physics* **6**, 335 (1938).
140. JONES, J. L. and R. A. OGG: *J. amer. chem. Soc.* **59**, 1931 (1937).
141. JUNGERS, J. C. and H. S. TAYLOR: *J. Chem. Physics* **6**, 325 (1938).
142. KASSEL, L. S.: *J. amer. chem. Soc.* **54**, 3949 (1932).
143. — *J. Chem. Physics* **1**, 414 (1933).
144. — *J. amer. chem. Soc.* **56**, 1838 (1934).
145. — *J. amer. chem. Soc.* **57**, 833 (1935).
146. KING, E.: *J. Chem. Physics* **5**, 413 (1937).
147. KIRKBRIDE, F. W. and R. G. W. NORRISH: *Trans. Faraday Soc.* **27**, 404 (1931).
148. — — *J. chem. Soc. Lond.* **1933**, 119.
149. KISTIAKOWSKY, G. B. and H. GERSHINOWITZ: *J. Chem. Physics* **1**, 432 (1933).
150. KLUMB, H. u. P. PRINGSHEIM: *Z. Physik* **52**, 610 (1929).
151. KOHN, H.: *Z. Physik* **3**, 143 (1920).
152. — u. M. GUCKEL: *Z. Physik* **27**, 305 (1924).
153. KORNFELD, G. u. S. KHODSCHAIAN: *Z. physik. Chem. (B)* **35**, 403 (1937).
154. KRAUSE, E. u. G. G. REISSAUS: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **54**, 2060 (1921).
155. KÜCHLER, L. u. H. THEILE: *Z. physik. chem. (B)* **42**, 359 (1939).
156. LEERMAKERS, J. A.: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 1537 (1934).
157. — *J. amer. chem. Soc.* **56**, 1899 (1934).
158. LEIGHTON, P. A.: *J. phys. Chem.* **42**, 749 (1938).
159. LENNARD-JONES, J. E.: *Trans. Faraday Soc.* **30**, 70 (1934).
160. LETORT, M.: *J. Chim. physique* **34**, 206, 265, 355, 428 (1937).
161. LEWIS, B. and G. v. ELBE: *J. Chem. Physics* **3**, 63 (1935).
162. LLOYD, E. H. and W. G. PENNEY: *Trans. Faraday Soc.* **35**, 835 (1939).
163. LÖCKER, T. u. F. PATAT: *Z. physik. Chem. (B)* **27**, 431 (1934).
164. McMORRIS, J. and R. M. BADGER: *J. amer. chem. Soc.* **55**, 1952 (1933).
165. MARSHALL, A. L. and F. J. NORTON: *J. amer. chem. Soc.* **55**, 431 (1933).
166. MAYER, H.: *Diss. Hannover* 1924.
167. MECKE, R.: *Z. physik. Chem. (B)* **7**, 108 (1930).
168. — *Z. Elektrochem.* **36**, 589 (1930).

169. MECKE, R.: *Z. physik. Chem. (B)* **18**, 53 (1932).
170. — *Trans. Faraday Soc.* **30**, 200 (1934).
171. MELVILLE, H. W.: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **152**, 325 (1935).
172. MIDGLEY, T., C. A. HOCHWALT and G. CALINGAERT: *J. amer. chem. Soc.* **45**, 1821 (1923).
173. MITCHELL, J. W. and C. N. HINSHELWOOD: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **159**, 32 (1937).
174. MONTGOMERY, C. W. and L. S. KASSEL: *J. Chem. Physics* **2**, 417 (1934).
175. MOORE, W. J. and H. S. TAYLOR: *J. Chem. Physics* **8**, 396 (1940).
176. MORIKAWA, K., W. S. BENEDICT and H. S. TAYLOR: *J. Chem. Physics* **5**, 212 (1937).
177. MÜFFLING, L. v. u. R. MAESS: *Z. Elektrochem.* **44**, 428 (1938).
178. MÜLLER, K. L. u. H.-J. SCHUMACHER: *Z. physik. Chem. (B)* **39**, 352 (1938).
179. — — *Z. physik. Chem. (B)* **42**, 327 (1939).
180. MURPHY, G. M. and J. E. VANCE: *J. Chem. Physics* **7**, 806 (1939).
181. NEF, J. U.: *Liebigs Ann.* **298**, 202 (1897).
182. NEUMIN, H. u. A. TERENIN: *Acta Physiocochem. URSS.* **5**, 465 (1936).
183. NICOLET, M.: *Nature (Lond.)* **138**, 1097 (1936).
184. NORRISH, R. G. W.: *Trans. Faraday Soc.* **30**, 103 (1934).
185. — *Acta Physiocochem. URSS.* **3**, 180 (1935).
186. — H. G. CRONE and O. SALTMARSH: *J. chem. Soc. Lond.* **1933**, 1533.
187. — and F. W. KIRKBRIDE: *J. chem. Soc. Lond.* **1932**, 1518.
188. — and W. A. NOYES: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **163**, 221 (1937).
189. OGG, R. A.: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 526 (1934).
190. — and W. J. PRIEST: *J. Chem. Physics* **7**, 736 (1939).
191. OLSSON, E.: *Z. Physik* **100**, 656 (1936).
192. — *Diss. Stockholm* 1937.
193. PANETH, F. A., W. HOFEDITZ and A. WUNSCH: *J. chem. Soc. Lond.* **1935**, 372.
194. — and W. LAUTSCH: *J. chem. Soc. Lond.* **1935**, 380.
195. PATAT, F.: *Z. physik. Chem. (B)* **25**, 208 (1934).
196. — *Z. physik. Chem. (B)* **32**, 274 (1936).
197. — *Z. physik. Chem. (B)* **32**, 294 (1936).
198. — *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. II* **6**, 77 (1936).
199. — *Z. Elektrochem.* **42**, 85, 265 (1936).
200. — u. H. SACHSSE: *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, N. F.* **1**, 41 (1935).
201. — — *Z. physik. Chem. (B)* **31**, 105 (1935).
202. — — *Z. Elektrochem.* **41**, 493 (1935).
203. PAULING, L.: *J. amer. chem. Soc.* **54**, 3570 (1932).
204. — and J. SHERMAN: *J. Chem. Physics* **1**, 606 (1933).
205. — and G. W. WHELAND: *J. Chem. Physics* **1**, 362 (1933).
206. PENNEY, W. G.: *Trans. Faraday Soc.* **31**, 734 (1935).
207. PEARSON, T. G.: *J. chem. Soc. Lond.* **1934**, 1718.
208. — and H. H. GLASEBROOK: *J. chem. Soc. Lond.* **1937**, 567.
209. — and R. H. PURCELL: *J. chem. Soc. Lond.* **1935**, 1151.
210. — — and G. S. SAIGH: *J. chem. Soc. Lond.* **1938**, 409.
211. PITZER, K. S.: *J. Chem. Physics* **5**, 473 (1937).
212. POLISSAR, M. J.: *J. amer. chem. Soc.* **52**, 956 (1930).
213. POLLITZER, F.: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **64**, 121 (1909).
214. PORRET, D. and C. F. GOODEVE: *Trans. Faraday Soc.* **33**, 690 (1937).
215. PREUNER, G. u. J. BROCKMÖLLER: *Z. physik. Chem.* **81**, 129 (1912).
216. PRICE, W. C.: *Physic. Rev.* **45**, 843 (1934).
217. — *J. Chem. Physics* **3**, 256 (1935).
218. REBEK, M.: *Mh. Chem.* **73**, 57 (1940).

219. RICE, F. O.: Chem. Rev. **17**, 60 (1935).  
220. — J. amer. chem. Soc. **61**, 213 (1940).  
221. — and M. D. DOOLEY: J. amer. chem. Soc. **56**, 2747 (1934).  
222. — and A. L. GLASEBROOK: J. amer. chem. Soc. **56**, 2381 (1934).  
223. — and J. GREENBERG: J. amer. chem. Soc. **56**, 2268 (1934).  
224. — and W. R. JOHNSTON: J. amer. chem. Soc. **56**, 214 (1934).  
225. — and O. L. POLLY: J. Chem. Physics **6**, 273 (1938).  
226. — and E. TELLER: J. Chem. Physics **6**, 489 (1938).  
227. — and H. GERSHINOWITZ: J. Chem. Physics **3**, 490 (1935).  
228. RIECHEMEIER, O., H. SENFTLEBEN u. H. PASTORFF: Ann. Physik **19**, 202 (1934).  
229. ROLLEFSON, G. K.: J. physic. Chem. **41**, 259 (1937).  
230. ROSENBLUM, C.: J. amer. chem. Soc. **60**, 2819 (1938).  
231. ROSS, W. F. and G. B. KISTIAKOWSKY: J. amer. Soc. **56**, 1112 (1934).  
232. ROSSINI, F. D.: Bur. Stand. J. Res. **13**, 21 (1934).  
233. — Bur. Stand. J. Res. **13**, 189 (1934).  
234. — Bur. Stand. J. Res. **19**, 339 (1937).  
235. — Ind. Engng. Chem. **29**, 1424 (1937).  
236. — J. Chem. Physics **6**, 569 (1938).  
237. — Chem. Rev. **27**, 1 (1940).  
238. — J. W. KNOWLTON and H. L. JOHNSTON: J. Res. nat. Bur. Stand. **24**, 369 (1940).  
239. RYSCHKEWITSCH, E.: Z. Elektrochem. **31**, 54 (1925).  
240. SCHJÄNBERG, E.: Diss. Lund 1934.  
241. — Z. physik. Chem. (A) **172**, 197 (1935).  
242. SCHLENK, W., T. WEICHEL u. A. HERZENSTEIN: Liebigs Ann. **372**, 1 (1910).  
243. — J. RENNING u. G. RACKY: Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1178 (1911).  
244. SCHMID, R. u. L. GERÖ: Z. physik. Chem. (B) **36**, 105 (1937).  
245. SCHMIDT, O.: Z. Elektrochem. **42**, 175 (1936).  
246. SCHUMACHER, H.-J.: J. amer. chem. Soc. **52**, 3132 (1930).  
247. — Z. Elektrochem. **39**, 7 (1933).  
248. — Z. angew. Chem. **49**, 613 (1936).  
249. — Z. angew. Chem. **53**, 501 (1940).  
250. — u. P. BERGMANN: Z. physik. Chem. (B) **13**, 271 (1931).  
251. — u. R. V. TOWNEND: Z. physik. Chem. (B) **20**, 375 (1933).  
252. — u. E. O. WING: Z. physik. Chem. (B) **11**, 45 (1931).  
253. — u. K. WOLFF: Z. physik. Chem. (B) **25**, 161 (1934).  
254. SENFTLEBEN, H. u. J. REHREN: Z. Physik **37**, 529 (1926).  
255. SIMON, A. u. F. FEHÉR: Z. Elektrochem. **41**, 290 (1935).  
256. SMITH, J. O. and H. S. TAYLOR: J. Chem. Physics **7**, 390 (1939).  
257. SOPER, F. G.: J. chem. Soc. Lond. **1936**, 1126.  
258. SPENCE, R. and W. WILD: Nature (Lond.) **138**, 206 (1936).  
259. — — J. chem. Soc. Lond. **1937**, 352.  
260. STEACIE, E. W. R.: Canad. J. Res. **15**, 264 (1937).  
261. — J. Chem. Physics **6**, 37 (1938).  
262. — Chem. Rev. **22**, 311 (1938).  
263. — and W. A. ALEXANDER: J. Chem. Physics **5**, 372 (1937).  
264. — and S. KATZ: J. Chem. Physics **5**, 125 (1937).  
265. — and N. A. D. PARLEE: Trans. Faraday Soc. **35**, 854 (1939).  
266. — and N. W. F. PHILLIPS: J. Chem. Physics **4**, 461 (1936).  
267. STEINLE, H.: Z. angew. Mineral. **2**, 28 (1940).  
268. — Z. angew. Mineral. **2**, 344 (1940).  
269. STEVENSON, D. P.: J. Chem. Physics **7**, 171 (1939).  
270. — and J. Y. BEACH: J. Chem. Physics **6**, 25, 108, 341 (1938).

271. STOCK, A., G. E. GIBSON u. E. STAMM: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3527 (1912).
272. STORCH, H. H.: J. amer. chem. Soc. **54**, 4188 (1932).
273. SUTHERLAND and DENNISON: Proc. roy. Soc. Lond. (A) **148**, 250 (1935).
274. SWIETOSLAWSKI, W. et M. POPOW: J. Chim. physique **22**, 395 (1925).
275. TAYLOR, H. A. and M. BURTON: J. Chem. Physics **7**, 572 (1939).
276. — and W. E. HANSON: J. Chem. Physics **7**, 418 (1939).
277. TAYLOR, H. S.: J. physic. Chem. **42**, 768 (1938).
278. — and D. HILL: J. amer. chem. Soc. **51**, 2922 (1929).
279. — and J. C. JUNGERS: Trans. Faraday Soc. **33**, 1353 (1937).
280. — and C. ROSENBLUM: J. Chem. Physics **6**, 119 (1938).
281. — and J. O. SMITH: J. Chem. Physics **8**, 543 (1940).
282. TA-YOU WU: J. Chem. Physics **5**, 392 (1937).
283. TERRES, E. u. H. WESEMANN: Z. angew. Chem. **45**, 795 (1932).
284. THEILE, H.: Z. physik. Chem. (B) **44**, 41 (1939).
285. THIEL, A. u. F. RITTER: Z. anorg. u. allg. Chem. **132**, 125 (1923).
286. THOMPSON, H. W.: Trans. Faraday Soc. **36**, 988 (1940).
287. TRAVERS, M. W.: Trans. Faraday Soc. **33**, 1342 (1937).
288. TRENNER, N. R., K. MORIKAWA and H. S. TAYLOR: J. Chem. Physics **5**, 203 (1937).
289. VAIDYA, W. M.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) **147**, 513 (1934).
290. VERHOEK, F. H.: Trans. Faraday Soc. **31**, 1533 (1935).
291. VOGÉ, H. H.: J. Chem. Physics **4**, 581 (1936).
292. WALLACE, J. J. and C. F. GOODEVE: Trans. Faraday Soc. **27**, 648 (1931).
293. WARMUTH, K.: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **7**, 307 (1928).
294. WARTENBERG, H. v. u. G. SCHULTZE: Z. physik. Chem. (B) **2**, 1 (1929).
295. — u. H. SCHÜTZA: Z. physik. Chem. (A) **164**, 386 (1933).
296. WEISS, J.: Trans. Faraday Soc. **36**, 856 (1940).
297. WERTENSTEIN et JEDRZEJEWSKI: C. r. Acad. Sci. Paris **177**, 316 (1923).
298. WEST, W.: J. amer. chem. Soc. **57**, 1931 (1935).
299. WHITE, J. U.: J. Chem. Physics **8**, 79 (1940).
300. — J. Chem. Physics **8**, 459 (1940).
301. WIELAND, H.: Liebigs Ann. **392**, 127 (1912).
302. — Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1078 (1915).
303. — u. H. LECHER: Liebigs Ann. **381**, 200 (1911).
304. WINKLER, C. A. and C. N. HINSHELWOOD: Proc. roy. Soc. Lond. (A) **149**, 355 (1935).
305. WOHL, K. u. M. MAGAT: Z. physik. Chem. (B) **19**, 117 (1932).
306. WOOD, R. W. and E. GAVIOLA: Philosophic. Mag. **6**, 271 (1928).
307. WOOSTER, C. B.: J. amer. chem. Soc. **58**, 2156 (1936).
308. ZEISE, H.: Z. Elektrochem. **40**, 885 (1934).
309. ZEMANSKY, M. W.: Physic. Rev. **36**, 919 (1930).
310. ZEUMER, H. u. W. A. ROTH: Z. Elektrochem. **40**, 777 (1934).
311. ZIEGLER, K.: Trans. Faraday Soc. **30**, 10 (1934).
312. — u. L. EWALD: Liebigs Ann. **473**, 163 (1929).
313. — — u. P. ORTH: Liebigs Ann. **479**, 277 (1930).

# Die empirischen Grundlagen des Masse-Leuchtkraft-Gesetzes.

Von **H. KIENLE**, Potsdam.

Mit 13 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Das Masse-Leuchtkraft-Gesetz . . . . .	89
2. Die beobachtbaren Zustandsgrößen der Sterne . . . . .	92
3. Die Massen der Sterne . . . . .	94
4. Die Radien der Sterne . . . . .	97
5. Die absoluten Leuchtkräfte der Sterne . . . . .	99
6. Die effektiven Temperaturen der Sterne . . . . .	103
7. Die Sterne mit vollständig bekannten Zustandsgrößen nach KUIPER . . . . .	107
8. Statistische Mittelwerte nach RUSSELL und MOORE . . . . .	112
9. Die empirische Masse-Leuchtkraft-Beziehung . . . . .	118
Literaturverzeichnis . . . . .	119

**1. Das Masse-Leuchtkraft-Gesetz.** In der Theorie des inneren Aufbaus der Sterne spielt der nach RUSSELL und VOGT benannte Satz (25) eine wichtige Rolle, wonach Masse und chemische Zusammensetzung den Stern in seinem gesamten Aufbau eindeutig festlegen, so daß also insbesondere Leuchtkraft  $L$ , Radius  $R$  und effektive Temperatur  $T_e$  aus der Masse  $\mathfrak{M}$  und dem mittleren Molekulargewicht  $\mu$  allein berechnet werden können. Die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes ist an die Voraussetzung gebunden, daß der Absorptionskoeffizient  $\kappa$  der Sternmaterie und die Energieerzeugung  $\varepsilon$  Funktionen nur der Dichte, der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung sind. Aber nur wenn diese Funktionen  $\kappa(\varrho, T, \mu)$  und  $\varepsilon(\varrho, T, \mu)$ , wo der Einfachheit halber  $\mu$  für „chemische Zusammensetzung“ steht, numerisch vollständig bekannt sind — nicht etwa nur bis auf eine Konstante —, gewinnt man für jede der Zustandsgrößen  $L, R, T_e$  (allgemein  $Z$ ) eine Gleichung der Form

$$(1) \quad Z = f(\mathfrak{M}, \mu).$$

Diese Möglichkeit ist erst gegeben, seit wir neben der Theorie der Absorption auch eine solche der Energieerzeugung durch Kernreaktionen (2) besitzen<sup>1</sup>. Solange man darauf beschränkt war, lediglich über die *Form*

<sup>1</sup> Außer dem mittleren Molekulargewicht  $\mu$  selbst treten in den Gl. (1) noch Parameter  $\gamma$  und  $z$  auf.  $\gamma$  ist die Konzentration der schweren Elemente, die für die Absorption eine Rolle spielt,  $z = x_1 \cdot x_2$  das Produkt der Konzentrationen der Kerne, durch deren Reaktion die Energie erzeugt wird. BETHÉ (2) setzt allgemein

$$(1a) \quad Z = \mathfrak{M}^p \mu^q \gamma^r z^s \dots$$

der Funktion  $\varepsilon(\rho, T, \mu)$  Annahmen zu machen, konnte man aus der Theorie des Sternaufbaus jeweils nur *eine* Beziehung zwischen je 3 der Größen  $\mathfrak{M}$ ,  $L$  und  $R$  oder  $\mathfrak{M}$ ,  $L$  und  $T_e$  ableiten. In der im Anschluß an EDDINGTON (5) meist gewählten Form lautet diese Beziehung

$$(2) \quad L = \mathfrak{M}^{7/5} (1 - \beta)^{3/2} \mu^{4/5} T^{4/5}$$

mit

$$(3) \quad 1 - \beta = \mathfrak{M}^2 \beta^4 \mu^4.$$

Durch Einführung des Radius mit Hilfe von

$$(4) \quad L = 4\pi R^2 \cdot \frac{ac}{4} T_e^4 = \pi ac R^2 T_e^4$$

gewinnt man die andere Gestalt

$$(5) \quad L = \text{const} \cdot \mathfrak{M}^{11/2} (\mu\beta)^{15/2} R^{-1/2}.$$

Sowohl aus (2) wie aus (5) erkennt man, unter Hinzuziehung von (3), daß  $L$  im wesentlichen durch  $\mathfrak{M}$  und  $\mu$  bestimmt wird, während die

Abhängigkeit von der effektiven Temperatur  $T_e$  bzw. dem Radius  $R$  nur eine untergeordnete Rolle spielt. Daher rührt die abgekürzte Ausdrucksweise „*Masse-Leuchtkraft-Gesetz*“ für eine Beziehung, die man besser als „*Allgemeine Zustandsgleichung der Sterne*“ bezeichnen sollte, ausgehend von der Vorstellung, daß die Größen  $L$ ,  $\mathfrak{M}$  und  $R$  bzw.  $T_e$  [wegen (4) sind  $R$  und  $T_e$  keine unabhängigen Größen] den Zustand eines Sternes als physikalisches Individuum kennzeichnen, ähnlich wie der Druck  $p$ , die Dichte  $\rho$  und die Temperatur  $T$  den Zustand eines Gases.

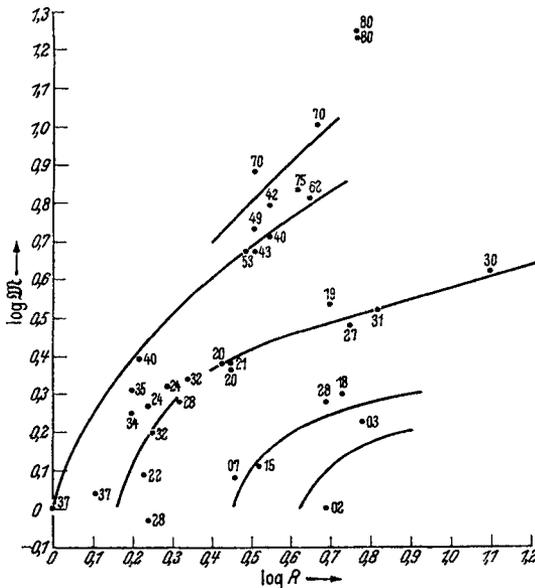


Abb. 1. Wasserstoffgehalte im Masse-Radius-Diagramm.  
(Nach B. STRÖMGREN.)

Da  $L$ ,  $\mathfrak{M}$  und  $R$  bzw.  $T_e$  empirisch beobachtbare Größen sind, besteht die Möglichkeit sowohl einer grundsätzlichen Prüfung der Theorie als auch der Berechnung etwa des mittleren Molekulargewichts  $\mu$ . Es kommt also darauf an, die Gestalt der Fläche festzulegen, auf der sich die in der Natur beobachtbaren Sterne in einem  $L$ - $\mathfrak{M}$ - $R$ - bzw.  $L$ - $\mathfrak{M}$ - $T_e$ -Diagramm anordnen.

Die große Bedeutung, welche der Kenntnis genauer Werte der beobachteten Zustandsgrößen für die theoretischen Folgerungen zukommt, möge durch drei Abbildungen veranschaulicht werden, die wir dem Buch von CHANDRASEKHAR (4) entnehmen (Abb. 1—3).

Es handelt sich um die Darstellung des Zusammenhangs zwischen Masse und Radius, die STRÖMGREN (24) seinerzeit seiner Untersuchung über den Wasserstoffgehalt der Sterne zugrunde gelegt hat. Werden den einzelnen Sternen unter Voraussetzung des gleichen Sternmodells die den beobachteten Leuchtkräften entsprechenden Wasserstoffgehalte zugeordnet, dann läßt sich in dem ursprünglichen STRÖMGRENSchen Bilde (Abb. 1) eine Schar von Kurven konstanten Wasserstoffgehalts zeichnen, die in Abb. 2 in ausgeglichener Form wieder gegeben sind. An diese STRÖMGRENSche Deutung der „Abweichungen vom

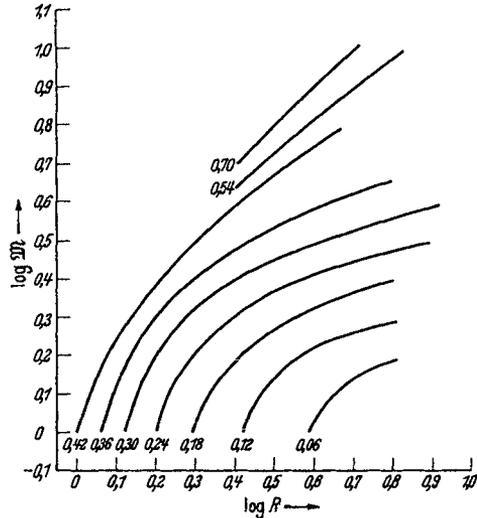


Abb. 2. Kurven konstanten Wasserstoffgehaltes im Masse-Radius-Diagramm. (Nach B. STRÖMGREN.)

Masse-Leuchtkraft-Gesetz“ sind in Abb. 2 in ausgeglichener Form wieder gegeben sind. An diese STRÖMGRENSche Deutung der „Abweichungen vom

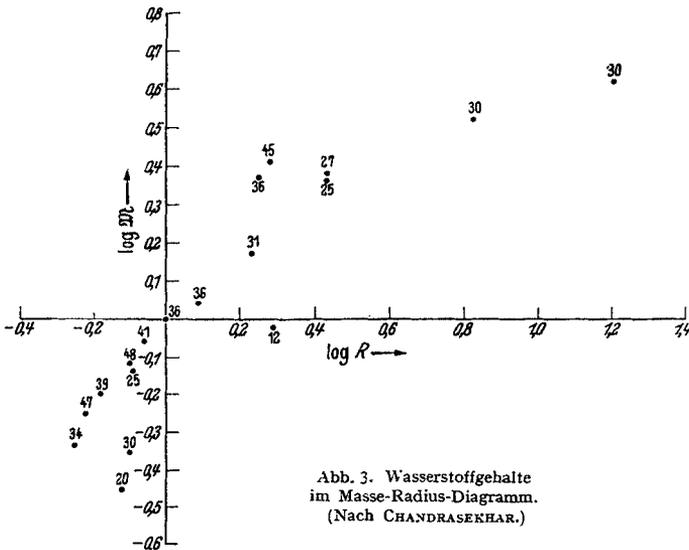


Abb. 3. Wasserstoffgehalte im Masse-Radius-Diagramm. (Nach CHANDRASEKHAR.)

Masse-Leuchtkraft-Gesetz“ sind mancherlei kosmogonische Schlußfolgerungen geknüpft worden. Hält man der Abb. 1 die Abb. 3 gegenüber, in der CHANDRASEKHAR neuere und nur gut gesicherte Beobachtungsdaten

verwendet hat, dann wird man zunächst kaum mehr den Mut haben, eine Schar Kurven mit Wasserstoffgehalten von 0,06—0,70 durch die Punkte zu legen. Ähnlich wie in dem Farbenhelligkeitsdiagramm (7) scheint die Verbesserung der empirischen Daten auch hier das Streufeld der Punkte stark einzuengen und damit die Frage aufzuwerfen, ob und in welchem Umfang neben der durch die Beobachtungsfehler bedingten Streuung überhaupt noch eine echte „kosmische Streuung“ vorhanden ist.

Seitdem EDDINGTON zuerst das Masse-Leuchtkraft-Gesetz aus den damals vorliegenden empirischen Daten ableitete, sind mehrfach Versuche gemacht worden, auf Grund vermehrten oder verbesserten Beobachtungsmaterials das empirische  $M$ - $L$ -Gesetz bzw. die allgemeinere  $M$ - $L$ - $R$ - oder  $M$ - $L$ - $T_e$ -Beziehung abzuleiten. Man findet eine ausführliche und umfassende Darstellung all dieser Arbeiten (bis 1936) in dem Handbuchartikel von LUNDMARK (15). Aus neuerer Zeit sind neben den Arbeiten, auf die wir im einzelnen noch zu sprechen kommen werden, die Untersuchungen von PILOWSKI (20) besonders zu erwähnen, durch die die Unterlagen für NERNSTs kosmogonische Theorien bereitgestellt werden sollten.

**2. Die beobachtbaren Zustandsgrößen der Sterne.** Ein Stern kann in seiner äußeren physikalischen Erscheinung durch eine Reihe von Größen beschrieben werden, die der Beobachtung unmittelbar oder mittelbar zugänglich, jedoch nur zum Teil unabhängig voneinander bestimmbar sind. Diese Größen sind:

a) Die *Masse*  $\mathfrak{M}$ , gemessen in Einheiten der Sonnenmasse

$$(6) \quad \mathfrak{M}_{\odot} = 1,98 \cdot 10^{33} \text{ g.}$$

b) Der *Radius*  $R$ , gemessen in Einheiten des Sonnenradius

$$(7) \quad R_{\odot} = 6,95 \cdot 10^{10} \text{ cm.}$$

c) Die *absolute bolometrische Leuchtkraft*  $L$ , d. i. die je Sekunde ausgestrahlte Gesamtenergie, ebenfalls ausgedrückt in Einheiten der Sonnenstrahlung. Der Absolutwert dieser Einheit folgt aus der Solarkonstanten  $S = 1,90$  [nach der Diskussion von UNSÖLD (25)] zu

$$(8) \quad L_{\odot} = 3,71 \cdot 10^{33} \text{ erg sec}^{-1}.$$

Umgerechnet auf die Masseneinheit 1 g erhält man die „spezifische Leistung“  $\varepsilon$ , in der astronomischen Literatur allgemein als „mittlere Energieerzeugung pro Masseneinheit“ bezeichnet,

$$(9) \quad \varepsilon = \varepsilon_{\odot} \cdot L/M.$$

Für die Sonne ist

$$(10) \quad \varepsilon_{\odot} = 1,88 \text{ erg sec}^{-1} \text{ g}^{-1}.$$

Die Beziehung zwischen der Leuchtkraft  $L$  und der astronomischen „absoluten bolometrischen Größe“  $M_b$  wird gegeben durch

$$(11) \quad \log L = -0,4 (M_b - M_{b, \odot})$$

mit

$$(12) \quad M_{b, \odot} = + 4^m 62.$$

d) Die *effektive Temperatur*  $T_e$ , d. i. die Temperatur eines schwarzen Strahlers der gleichen Gesamtemission pro Einheit der Oberfläche wie der Stern, ergibt sich aus Leuchtkraft und Radius nach (4) zu

$$(13) \quad T_e = T_{e, \odot} \cdot L^{1/4} R^{-1/2}.$$

Für die Sonne folgt aus den Werten (7) und (8) nach dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz

$$(14) \quad T_{e, \odot} = 5713^\circ, \quad \log T_{e, \odot} = 3,757.$$

Da  $L$  und  $R$  im allgemeinen nicht direkt beobachtbar sind, kann die Definitionsgleichung (13) nur in wenigen Fällen zur Berechnung der effektiven Temperatur benutzt werden. Wir werden vielmehr unten sehen, daß diese Gleichung umgekehrt zur Berechnung von  $R$  aus  $L$  und  $T_e$  oder von  $L$  aus  $R$  und  $T_e$  dient. Das setzt aber dann voraus, daß  $T_e$  auf andere Weise aus Beobachtungen abgeleitet wird. Die Hauptrolle spielen in der astronomischen Praxis:

e) Die *Farbtemperatur*  $T_c$ , d. i. die Temperatur eines schwarzen Strahlers mit der gleichen relativen spektralen Energieverteilung wie der Stern, so daß gemäß dem PLANCKschen Gesetz gesetzt werden kann

$$(15) \quad I(\lambda) = \text{const } \lambda^{-5} (e^{c_2/\lambda T_c} - 1)^{-1}.$$

Die Farbtemperatur kann im allgemeinen nur für einen begrenzten Wellenlängenbereich definiert werden; sie variiert mit der Wellenlänge.

f) Die *Ionisationstemperatur*  $T_i$ , d. i. die aus den Intensitäten der Absorptionslinien abgeleitete Temperatur der umkehrenden Schicht auf Grund der Theorie der Sternatmosphären (verallgemeinerte SAHASche Theorie).

g) Der *Spektraltypus*  $Sp$  in der aus der HARVARD-Einteilung hervorgegangenen zweidimensionalen dezimalen Unterteilung

$$(16) \quad \begin{array}{l} \text{gF0...gF5...gG0...gG5...gK0...gK5...gM0...gM5...gM8} \\ \text{dF0...dF5...dG0...dG5...dK0...dK5...dM0...dM5} \end{array}$$

und eventuellen weiteren beschreibenden Zusatzbezeichnungen.

h) Der *Farbenindex*  $C$  in der allgemeinen Bedeutung

$$(17) \quad C = -2,5 \log I(\lambda_1)/I(\lambda_2) = m_{\lambda_1} - m_{\lambda_2},$$

wo  $I(\lambda_1)$  und  $I(\lambda_2)$  die spektralen Intensitäten bei den isophoten Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind. Als internationaler Farbenindex  $C_i$  gilt der aus den photovisuellen und photographischen Helligkeiten abgeleitete Farbenindex.

Die Zuordnung bestimmter effektiver Temperaturen zu den unter e) bis h) aufgeführten Beobachtungsgrößen, d. h. die Aufstellung einer *Skala der effektiven Sterntemperaturen in Abhängigkeit vom Spektraltypus* auf Grund gemessener Farbtemperaturen, Ionisationstemperaturen oder Farbenindizes ist sowohl auf theoretischem wie auf empirischem Weg versucht worden (3, 13). Vielfach aber ist, bis in die jüngste Zeit herein, „in Ermangelung eines Besseren“ die Identifikation  $T_e = T_c$  verwendet, d. h. die Hypothese gemacht worden: „Die Sterne strahlen wie schwarze Körper.“ Daraus haben sich manche Unstimmigkeiten ergeben, insbesondere bei der Berechnung von Sternradien mit Hilfe der Gl. (4).

**3. Die Massen der Sterne (15).** Die Masse  $\mathfrak{M}$  ergibt sich bei Doppelsystemen allgemein aus dem 3. KEPLERSchen Gesetz zu

$$(18) \quad \mathfrak{M} = a^3/P^2,$$

wo  $a$  die große Halbachse der absoluten Bahn in astronomischen Einheiten ( $1,494 \cdot 10^{13}$  cm) und  $P$  die Umlaufzeit in Jahren ( $3,156 \cdot 10^7$  sec) ist. Bei *visuellen Doppelsternen* erhält man im allgemeinen zunächst nur die Halbachse der relativen scheinbaren Bahn des Begleiters um den Hauptstern in Bogensekunden ( $a''$ ) und daher nur die Summe der Massen der beiden Komponenten

$$(19) \quad \mathfrak{M} = \mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2 = \left(\frac{a''}{\pi''}\right)^3 \cdot \frac{1}{P^2}.$$

Hierin bedeutet  $\pi''$  die Parallaxe des Systems, d. h. die reziproke Entfernung in Parsec ( $3,08 \cdot 10^{18}$  cm). Wegen ihrer Kleinheit und ihres relativ großen mittleren Fehlers ist die Parallaxe der wesentliche Unsicherheitsfaktor bei der Bestimmung der Masse; denn sie geht in die Gl. (19) mit der 3. Potenz ein. Das ist der Grund, weshalb Gl. (19) vielfach in der nach  $\pi''$  aufgelösten Form unter Einführung hypothetischer Werte für die Massen zur Berechnung „dynamischer Parallaxen“ verwendet wird.

Die Einzelmassen können nur dann berechnet werden, wenn durch Festlegung der scheinbaren Bahn einer der beiden Komponenten relativ zu nicht zum System gehörigen Sternen, d. h. relativ zu einem gleichförmig geradlinig sich bewegenden Schwerpunkt, das Massenverhältnis  $\mathfrak{M}_2/(\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2)$  bekannt geworden ist.

LUNDMARK (16) gibt die Zahl der visuellen Doppelsterne mit bekannten Bahnelementen  $a''$  und  $P$  zu etwa 200 an. Für 140 davon sind einigermaßen brauchbare Parallaxen (60 trigonometrische, 80 spektroskopische) bekannt, so daß  $\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2$  berechnet werden kann. Aber nur für 38 Paare liegen auch Bestimmungen des Massenverhältnisses vor, und auch diese haben zum Teil noch recht geringe Genauigkeit. KUIPERS (14) Verzeichnis visueller Doppelsterne, die für die Ableitung der Masse-Leuchtkraft-Beziehung brauchbar sind, enthält nur 30 Systeme; darunter 19 mit bekannten Massenverhältnissen.

Man ist daher heute noch vielfach darauf angewiesen, statistische Mittelwerte zu benutzen. Nach den Vorschlägen von HERTZSPRUNG (9) und RUSSELL (21) kann man, wenn nur ein kleines Stück der scheinbaren Bahn beobachtet ist, eine „hypothetische Parallaxe für die Masse 1“ berechnen (23) aus

$$(20) \quad h_1 = 0,418 \sqrt[3]{s w^2}.$$

Darin bedeutet  $w$  die scheinbare relative Geschwindigkeit in der scheinbaren Distanz  $s$  und 0,418 eine durch die Mittelung über alle möglichen Lagen von  $w$  und  $s$  zur Gesichtslinie bestimmte Konstante. Wegen der Beziehung [vgl. Gl. (19)]

$$(21) \quad h_1 = a'' P^{-2.3} = \mathfrak{M}^{1/3} \pi''$$

hat man offenbar für eine Gruppe von Sternen, deren Einzelparallaxen von der mittleren um den Faktor  $(1+z)$  abweichen,

$$(22) \quad \overline{\mathfrak{M}^{1/3} \pi'' (1+z)} = \overline{h_1}$$

oder, wenn keine Korrelation zwischen  $\mathfrak{M}$ ,  $\pi''$  und  $z$  besteht,

$$(23) \quad \overline{\mathfrak{M}^{1/3}} = \frac{\overline{h_1}}{\pi''}.$$

Man gewinnt also, wenn die  $h_1$  nach (20) aus beobachteten Bahnstücken berechnet und für  $\pi''$  die aus trigonometrischen, spektroskopischen oder Säkularparallaxen gewonnenen „mittleren Parallaxen“ eingesetzt werden, aus (23) Mittelwerte für  $\mathfrak{M}^{1/3}$ . Für die Masse einer Komponente kann man dann schreiben

$$(24) \quad \overline{\mathfrak{M}_1^{1/3}} = \overline{\mathfrak{M}^{1/3}} / (1+o),$$

wenn mit  $(1+o)$  ein Mittelwert für  $(1 + \mathfrak{M}_2/\mathfrak{M}_1)^{1/3}$  bezeichnet wird.

RUSSELL und MOORE (23) haben für mehr als 500 visuelle Paare die Daten zusammengetragen und die Mittelwerte für enge Spektralgruppen gebildet, wobei teils trigonometrische, teils spektroskopische Parallaxen verwendet wurden. Wir bringen die Ergebnisse unten in den Tabellen 9 und 10.

Bei den *spektroskopischen Doppelsternen*, bei denen nur die in der Gesichtslinie liegende Komponente der Bahnbewegung beobachtet wird, bleiben alle Massengrößen bis auf einen Faktor  $\sin^3 i$  unbestimmt. Sind beide Spektren beobachtbar, dann ergeben die Amplituden  $K_1$  und  $K_2$  der Radialgeschwindigkeitskurven sofort das Massenverhältnis

$$(25) \quad \mathfrak{M}_1/\mathfrak{M}_2 = K_2/K_1 = a_2/a_1$$

und die Bahnbestimmung liefert  $a_1 \sin i$  und  $a_2 \sin i$  in Kilometern. Ohne daß die Kenntnis der Parallaxe notwendig wäre, hat man dann

$$(26) \quad (\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2) \sin^3 i = C(a_1 + a_2)^3 \sin^3 i / P^2,$$

wo  $C=1$  ist, wenn  $a_1$  und  $a_2$  in astronomischen Einheiten und  $P$  in Jahren, dagegen  $C=0,0400$ , wenn  $a_1$  und  $a_2$  in Millionen Kilometer und  $P$  in Tagen ausgedrückt wird. Oder auch

$$(27) \quad (\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2) \sin^3 i = 1,042 \cdot 10^{-7} (K_1 + K_2)^3 (1 - e^2)^{3/2} P,$$

wenn  $K_1$  und  $K_2$  die in km/sec ausgedrückten Halbamplituden sind und  $P$  in Tagen angegeben ist.

Ist dagegen — bei größeren Helligkeitsunterschieden der Komponenten — nur ein Spektrum beobachtbar, dann kann nur die sog. *Massenfunktion*  $f$  abgeleitet werden:

$$(28) \quad f = \frac{\mathfrak{M}_2^3 \sin^3 i}{(\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2)^2} = \frac{C a_1^3 \sin^3 i}{P^2} = 1,042 \cdot 10^{-7} K_1^3 (1 - e^2)^{3/2} P.$$

In den besonderen Fällen, wo der spektroskopische Doppelstern zugleich Bedeckungsveränderlicher ist, die Bahnneigung  $i$  also aus den photometrischen Daten abgeleitet werden kann, lassen sich die Massensummen bzw. Einzelmassen selbst bestimmen. Die Bedeckungsveränderlichen mit spektroskopischer Bahn liefern unabhängig von der Kenntnis der Entfernung die besten Bestimmungen der Massen.

Im allgemeinen lassen sich bei spektroskopischen Doppelsternen aus (26) bzw. (28) nur untere Grenzen oder statistische Mittelwerte für die Massen ableiten. Die Wahl des in diesem Fall in die Gleichungen einzusetzenden Mittelwertes für den Faktor  $\sin^3 i$  hängt davon ab, wie in dem Beobachtungsmaterial die Neigungen verteilt sind. Unter der den wahren Verhältnissen wohl sehr nahe kommenden Annahme, daß die Entdeckungswahrscheinlichkeit proportional  $\sin i$  ist, wird

$$(29) \quad \overline{\sin^3 i} = \int_0^{\pi/2} \sin^5 i \, di / \int_0^{\pi/2} \sin^4 i \, di = 0,679.$$

Da für die Berechnung dynamischer Parallaxen nicht  $\mathfrak{M}$ , sondern  $\mathfrak{M}^{1/3}$  benötigt wird, bildet RUSSELL (23) auch bei den spektroskopischen Doppelsternen wie in (21) und (22) die Mittelwerte von  $\mathfrak{M}^{1/3} \sin i$ , so daß an die Stelle von (29), wieder unter der Annahme einer zu  $\sin i$  proportionalen Entdeckungswahrscheinlichkeit, der entsprechende Mittelwert von  $\sin i$  tritt:

$$(30) \quad \overline{\sin i} = \int_0^{\pi/2} \sin^3 i \, di / \int_0^{\pi/2} \sin^2 i \, di = 0,849, \quad \log \overline{\sin i} = -0,070.$$

Eine Zusammenstellung der Daten für 130 spektroskopische Doppelsterne, darunter 36 Bedeckungsveränderliche, geben RUSSELL und MOORE in ihrer Tabelle 24. Wir geben in Tabelle 1 die Mittelwerte nach Spektralklassen (a. a. O., table 25) wieder. In der letzten Spalte stehen unter  $\overline{\mathfrak{M}}_1$  die Mittelwerte der Massen selbst, die einfach aus

$$(31) \quad \log \overline{\mathfrak{M}} = 3 \log \overline{\mathfrak{M}^{1/3}}$$

berechnet sind. Bei einer strengen Umrechnung müßte man noch den Einfluß der Streuung auf die Mittelbildung berücksichtigen; die Korrekturen sind aber wegen der geringen Streuung innerhalb der engen Spektralgruppen so gering, daß wir sie bei dieser Übersicht unbedenklich vernachlässigen können.

Tabelle 1. Mittelwerte der Massen der spektroskopischen Doppelsterne.

Sp	Anzahl	$\overline{M_1^{1/3} \sin i}$	$\log \overline{M_1^{1/3}}$	$\overline{M_1}$	Sp	Anzahl	$\overline{M_1^{1/3} \sin i}$	$\log \overline{M_1^{1/3}}$	$\overline{M_1}$
O8.3 . .	5	2,68	+0,498	31,0	A6.3 . .	11	1,09	+0,108	2,1
B1.2 . .	11	2,12	+0,396	15,0	F1.8 . .	16	1,06	+0,096	2,0
B3 . . .	13	1,86	+0,341	11,0	F5.3 . .	11	1,02	+0,079	1,7
B5.1 . .	7	1,76	+0,316	9,0	dG5 . .	4	1,01	+0,074	1,7
B8.6 . .	12	1,45	+0,232	5,0	dK8 . .	2	0,77	-0,043	0,7
A0 . . .	16	1,05	+0,091	1,9	gG4 . .	5	1,29	+0,180	3,5
A2.2 . .	13	1,18	+0,142	2,7					

Die Bestimmung der Masse ist in allen genannten Fällen grundsätzlich beschränkt auf die Komponenten von Doppelsternsystemen, da sie sich auf die Gesetze der Bahnbewegung im Zweikörperproblem stützt. Es besteht aber noch eine, allerdings etwas fragwürdige Möglichkeit, auch für Einzelsterne zu einer Berechnung der Masse zu gelangen mit Hilfe der Beziehung für die Rotverschiebung der Spektrallinien im Gravitationsfeld. Für diese gilt

$$(32) \quad \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 0,472 \cdot 10^6 \frac{M}{R}.$$

Wird  $\Delta \lambda / \lambda$  gemessen, was allerdings voraussetzt, daß man den auf die echte Radialgeschwindigkeit<sup>1</sup> entfallenden Anteil der Linienverschiebung kennt, so kann man  $M/R$  berechnen und daraus bei Kenntnis des Radius  $R$  die Masse  $M$ . Auf diesem Wege hat TRÜMLER (26) für eine Reihe von O-Sternen in Sternhaufen — die Rotverschiebung ergibt sich hier als Differenz der beobachteten individuellen Radialgeschwindigkeit gegen die mittlere Radialgeschwindigkeit der übrigen Haufensterne — Massen abgeleitet, die zu gewissen Schlußfolgerungen für die Fortsetzung der Masse-Leuchtkraft-Beziehung nach der Seite der großen Massen geführt haben. Wir kommen auf diese Sterne unten zurück.

4. Die Radien der Sterne. Die Bestimmung des scheinbaren Radius auf direktem geometrischen Wege ist bisher nur möglich gewesen bei einigen wenigen Riesensternen nach der von MICHELSON (18) vorgeschlagenen Interferometermethode. Der Übergang vom scheinbaren Radius  $r''$  zum wahren  $R$  erfordert die Kenntnis der Parallaxe. Es ist

$$(33) \quad R = 215 r'' / \pi''.$$

<sup>1</sup> Die Astronomen pflegen Linienverschiebungen allgemein in km/sec anzugeben, d. h. als „Radialgeschwindigkeiten“  $v$  gemäß der Beziehung

$$\Delta \lambda / \lambda = v/c.$$

Die Parallaxen der in Frage kommenden Sterne sind zum Teil sehr unsicher und dementsprechend auch die Radien. In Tabelle 2 sind die mit den besten zur Zeit erhältlichen Parallaxen von HERBIG (6) berechneten Radien zusammengestellt.

Tabelle 2. Interferometrisch gemessene Sternradien.

Stern	$2r''$	$\pi''$	$R$	$S_F$
$\alpha$ Boo . . .	0,020	$0,092 \pm 0,004$	23	gK2
$\alpha$ Tau . . .	0,020	$0,059 \pm 0,005$	36	gK5
$\alpha$ Sco . . .	0,040	$0,015 \pm 0,003$	285	cM0
$\alpha$ Ori . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 0,047 \\ 0,034 \end{array} \right\}$	$0,012 \pm 0,002$	$\left\{ \begin{array}{l} 420 \\ 300 \end{array} \right\}$	cM1 +
$\beta$ Peg . . .	0,021	$0,020 \pm 0,005$	110	gM3
$\alpha$ Her . . .	0,030	$0,004 \pm 0,003$	800	gM5
$\circ$ Cet . . .	0,056	$0,013 \pm 0,010$	460	gM6 +

Da für keinen dieser Sterne eine empirische Bestimmung der Masse möglich ist, können sie allerdings keinen Beitrag für die Masse-Leuchtkraft-Beziehung liefern, wohl aber für die Leuchtkraft-Radius-Beziehung. KUIPER (13) hat diese Sterne vor allem herangezogen zur Ableitung der Temperaturskala, da bei ihnen die effektive Temperatur nach der Definitionsgleichung (13) aus Leuchtkraft und Radius berechnet werden kann [s. unter 6.].

Bei den *Bedeckungsveränderlichen* erhält man die Radien der beiden Komponenten aus der photometrischen Bahnbestimmung zunächst in Einheiten des Bahnhalbmessers. Wenn die Bahn auch spektroskopisch beobachtet ist, kann diese Einheit in Kilometer bzw. in Einheiten des Sonnenradius umgerechnet werden. Die Bedeckungsveränderlichen mit spektroskopischer Bahn liefern das zuverlässigste Material an Radien und, da bei ihnen ja auch eine Bestimmung der Masse möglich ist, die wertvollsten Unterlagen zunächst für die Masse-Radius-Beziehung, des weiteren dann auch für die allgemeine Masse-Leuchtkraft-Radius-Beziehung. Wir werden die entsprechenden Daten unten im Zusammenhang mit den anderen Größen mitteilen (Tabelle 7).

Bei allen anderen Sternen erfolgt die Berechnung der Radien auf der Grundlage der Gl. (4) aus Leuchtkraft und effektiver Temperatur:

$$(34) \quad R = L^{1/2} \cdot (T_e/5713)^{-2}$$

oder unter Benutzung der Größenklassen-Schreibweise:

$$(35) \quad \log R = +8,438 - 0,2 M_b - 2 \log T_e.$$

In diese Berechnung geht die Temperatur in doppelter Weise ein; denn die bolometrische Leuchtkraft  $L$  (bzw. die bolometrische Größe  $M_b$ ), wird im allgemeinen nicht direkt beobachtet, sondern aus visuellen bzw. photo-

graphischen Helligkeiten mit Hilfe der *bolometrischen Korrektur* berechnet. Die bolometrische Korrektur ist aber ihrerseits Funktion der Temperatur [s. unter 5.]. Die Temperaturskala spielt also eine ganz entscheidende Rolle bei der Berechnung der Sternradien.

Im Prinzip könnte man die Einführung der bolometrischen Korrektur in die Berechnung der Radien auch vermeiden, indem man an die Stelle der bisher allein in Betracht gezogenen bolometrischen Leuchtkräfte die visuellen oder photographischen Leuchtkräfte setzte und dementsprechend an die Stelle der effektiven Temperaturen die visuellen bzw. photographischen Strahlungstemperaturen und an die Stelle des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes das PLANCKsche Strahlungsgesetz. Diese Art der Rechnung mit den von RUSSELL (21) angegebenen vereinfachten Formeln (konstante isophote Wellenlänge, WIENSches Gesetz) ist auch vielfach benutzt worden. In unserem Zusammenhang empfiehlt es sich aber, die auf die effektive Temperatur gegründeten Definitionen beizubehalten, da wir es bei den Energiebilanzen in der Theorie des inneren Aufbaues der Sterne immer mit der Gesamtemission zu tun haben.

**5. Die absoluten Leuchtkräfte der Sterne.** Aus der beobachteten scheinbaren Helligkeit eines Sternes, in Größenklassen ausgedrückt

$$(36) \quad m = m_{\odot} - 2,5 \log i/i_{\odot}$$

ergibt sich die absolute Größe  $M$  gemäß der Beziehung

$$(37) \quad M = m + 5 + 5 \log \pi'',$$

d. h. es ist die Kenntnis der Parallaxe erforderlich, wenn man von der scheinbaren zur absoluten Helligkeit übergehen will. Aus spektralen Kriterien (Linienintensitäten) läßt sich dagegen die absolute Größe unabhängig von der scheinbaren Helligkeit und ohne Kenntnis der Parallaxe ableiten, wenn empirische Eichkurven zur Verfügung stehen, die mit Hilfe von Sternen mit bekannter trigonometrischer Parallaxe und absoluter Leuchtkraft aufgestellt wurden. Die Umkehrung von (37)

$$(38) \quad \log \pi'' = \frac{1}{5} (M - m) - 1$$

wird damit zur Grundlage der „spektroskopischen Parallaxenbestimmung“ (22). In unserem Zusammenhang ist es von Bedeutung, daß diese sog. spektroskopische *Parallaxenbestimmung* primär eine direkte Bestimmung der absoluten *Leuchtkraft* ist, bei der die Einzelparallaxe keine Rolle spielt, sondern nur statistische Mittelwerte von Parallaxen in die Eichkurven eingehen. Sterne mit bekannter spektroskopischer Parallaxe sind also in Wirklichkeit solche mit bekannter absoluter Leuchtkraft. Daher hat man bei der Verwendung spektroskopischer Parallaxen zur Bestimmung anderer Größen, etwa der Massen, zu beachten, daß sich Fehler sowohl der scheinbaren wie der absoluten Helligkeiten auswirken können.

Wenn bisher von absoluten Leuchtkräften schlechthin gesprochen wurde, so waren damit stets die *bolometrischen Leuchtkräfte* gemeint. Diese selbst werden aber im allgemeinen nicht direkt beobachtet, sondern Teilstrahlungen in mehr oder weniger eng begrenzten Wellenlängenbereichen — visuelle, protographische, radiometrische Leuchtkräfte. Den Übergang von der beobachteten Teilstrahlung — dem Herkommen entsprechend wird die visuelle bzw. photovisuelle Strahlung zugrunde gelegt — zur Gesamtstrahlung vermittelt die *bolometrische Korrektur* (B.K.)

$$(39) \quad \Delta m_b = m_b - m_{pv} = -2,5 \log \frac{\int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) g(\lambda) d(\lambda)}.$$

$I(\lambda)$  ist die Intensitätsverteilung im Sternspektrum,  $g(\lambda)$  die „Empfindlichkeitsfunktion“, welche die beobachtete Teilstrahlung bestimmt.

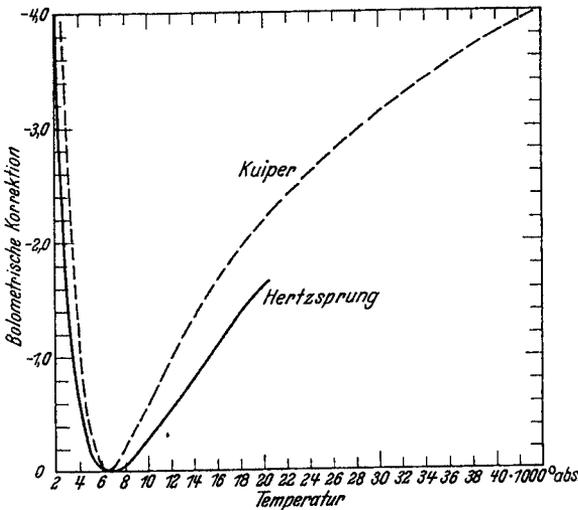


Abb. 4. Theoretische bolometrische Korrektur als Funktion der Temperatur.

Diese bolometrische Korrektur ist verschiedentlich theoretisch berechnet worden unter der Voraussetzung, daß sich  $I(\lambda)$  durch eine PLANCKSche Funktion  $E(\lambda, T)$  darstellen lasse (5, 8, 19), oder auch unter Berücksichtigung der Abweichungen der

Sternstrahlung von schwarzer Strahlung (13), soweit sich über diese überhaupt Angaben machen lassen. Man erhält dann formal die B.K. als Funktion einer „Temperatur“,

welche, wie man leicht einsieht, nicht notwendigerweise die effektive Temperatur ist, sondern die Temperatur, die die *Form* der Energiekurve bestimmt. Der Verlauf dieser theoretischen B.K. ist in den beiden Kurven der Abb. 4 wiedergegeben. Die Kurve von HERTZSPRUNG ist berechnet unter Annahme einer reinen PLANCKSchen Energieverteilung, während die Kurve von KUIPER aus den von PANNEKOEK (17) angegebenen theoretischen Energieverteilungen berechnet ist. Die Normierung ist so vorgenommen, daß willkürlich  $\Delta m = 0$  gesetzt ist für  $T_e = 6600^\circ$ , so daß die B.K. stets negatives Vorzeichen hat.

Die Unterschiede zwischen beiden Reihen sind nicht unerheblich. Angesichts unserer mangelhaften Kenntnis der Energieverteilung in den

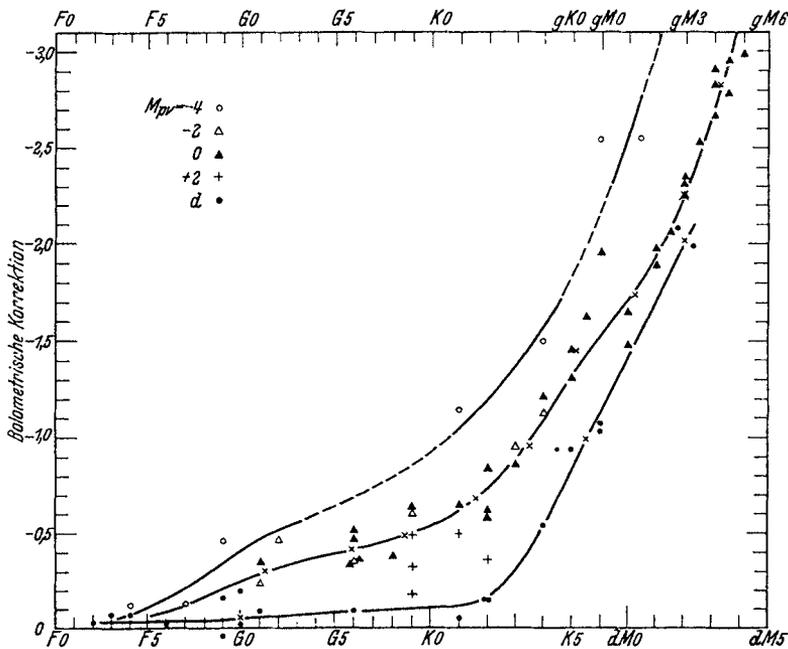


Abb. 5. Empirische bolometrische Korrektur für Riesen (O, Δ, ▲, +) und Hauptreihe (●) in Abhängigkeit vom Spektraltypus.

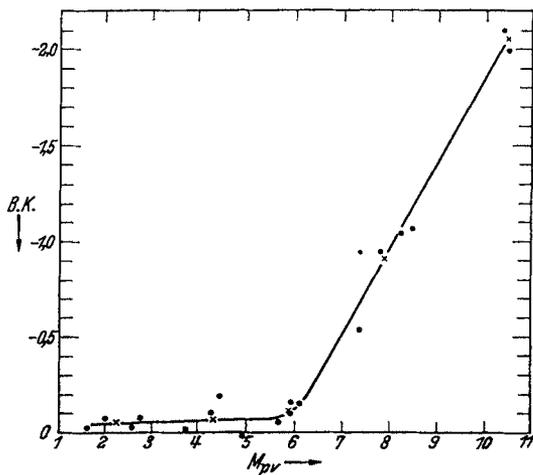


Abb. 6. Empirische bolometrische Korrektur für die Hauptreihe in Abhängigkeit von der absoluten photovisuellen Größe  $M_{pv}$ .

Sternspektren und der Tatsache, daß die Theorie des kontinuierlichen Spektrums die Beobachtungen noch recht wenig befriedigend darstellt, ist schwer zu entscheiden, welchen Werten man den Vorzug geben soll.

Im Gegensatz zu diesen theoretischen Werten hat KUIPER (13) empirische bolometrische Korrekturen aus den Radiometermessungen von PETTIT und NICHOLSON berechnet unter der Annahme, daß diese Messungen die von der Erdatmosphäre durchgelassene Strahlung vollständig und unverzerrt erfassen. Die B.K. ergibt sich in diesem Fall als Funktion des Spektraltypus und der absoluten Leuchtkraft und ist in Abb. 5 dargestellt. Abb. 6 gibt noch einmal für die Sterne der Hauptreihe allein die B.K., diesmal aber als Funktion der absoluten photovisuellen Größe. Wegen der engen Korrelation von Spektraltypus und Leuchtkraft für diese Sterne ist die Darstellung der in Abb. 5 praktisch gleichwertig. Da brauchbare Radiometermessungen nur für die Typen später als  $F$  vorliegen, können empirische B.K. auch nur für diese Typen abgeleitet werden. Für die frühen Spektraltypen, d. h. die hohen Temperaturen ist man ganz auf die theoretischen Werte angewiesen. Ein Vergleich der empirischen B.K. mit den theoretischen setzt voraus, daß die Zuordnung Temperatur-Spektraltypus bekannt ist. Für deren Ableitung spielen aber gerade die bolometrischen Größen von PETTIT und NICHOLSON wieder eine wesentliche Rolle, so daß eine unabhängige Prüfung nicht möglich ist.

Auf völlig andere Weise werden im allgemeinen die *Leuchtkräfte der Bedeckungsveränderlichen* erhalten. Bei ihnen kennt man aus der photometrisch-spektroskopischen Bahnbestimmung die absoluten Dimensionen, kann also die Gl. (4) in der ursprünglich hingeschriebenen Form benutzen zur Berechnung der bolometrischen Leuchtkraft aus Radius und effektiver Temperatur:

$$(40) \quad L = R^2 (T_e/5713)^4$$

oder, wenn man

$$(41) \quad \log T_e/5713 = \Delta \log T_e$$

setzt,

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} M_b = + 42,19 - 5 \log R - 10 \log T_e \\ \text{bzw.} \\ M_b = + 4,62 - 5 \log R - 10 \Delta \log T_e. \end{array} \right.$$

Es hat sich vielfach eingebürgert, an diese eigentliche bolometrische Größe  $M_b$  noch eine Korrektur anzubringen, die auf EDDINGTON (5) zurückgeht. In der von ihm dem Masse-Leuchtkraft-Gesetz gegebenen Form (2) tritt der Faktor  $T_e^{4/5}$  auf. EDDINGTON reduzierte, um ein reines „Masse-Leuchtkraft“-Gesetz zu bekommen, alle Leuchtkräfte auf die gleiche effektive Temperatur durch Multiplikation von  $L$  mit  $(T_e/5200^\circ)^{4/5}$  bzw. Korrektur von  $M_b$  um  $2 \cdot \log(T_e/5200)$ . So findet man dann statt (42) bei der Reduktion der Bedeckungsveränderlichen die Gleichung

$$(43) \quad M_b = 34,76 - 5 \log R - 8 \log T_e = C - 5 \log R.$$

RUSSELL und MOORE (21) geben auf der Grundlage der KUIPERSchen Temperaturskala (13) die folgende Tabelle der Werte für  $C$ , denen wir die Größen  $\Delta C = -2 \log T_e/5200$  anfügen zum Übergang von (43) auf die „echte“ bolometrische Größe (42).

Tabelle 3. Zur Berechnung der bolometrischen Größe aus dem Radius.

Sp	$C$	$\Delta C$	Sp	$C$	$\Delta C$	Sp	$C$	$\Delta C$
O 8	-2,0	-1,64	A 0	+2,5	-0,62	dK 0	+5,2	+0,06
B 0	-0,4	-1,36	A 5	+3,3	-0,42	dK 6	+6,0	+0,28
B 1	-0,1	-1,26	dF 0	+3,8	-0,30	dM 2	+6,7	+0,44
B 3	+0,6	-1,10	dF 5	+4,3	-0,18	gG 0	+5,0	0,00
B 5	+1,2	-0,94	dG 0	+4,5	-0,12	gK 0	+5,8	+0,18
B 8	+2,0	-0,74	dG 5	+4,9	-0,02	gK 5	+6,3	+0,34
						gM 2	+6,7	+0,44

In den absoluten Leuchtkräften der Bedeckungsveränderlichen steckt also stets eine Annahme über die effektive Temperatur, außer in den ganz wenigen Fällen, wo die Parallaxe bekannt ist und die absolute Leuchtkraft daher aus der scheinbaren Helligkeit in der üblichen Weise abgeleitet werden kann, so daß die Temperatur nur noch auf dem Weg über die bolometrische Korrektur in die Rechnung eingeht.

**6. Die effektiven Temperaturen der Sterne.** Da die effektive Temperatur zur Berechnung der Radien oder der Leuchtkräfte benutzt wird, selbst aber erst aus anderen Beobachtungsdaten (Farbtemperatur, Spektraltypus) abgeleitet werden muß, kommt den Beziehungen zwischen der effektiven Temperatur und diesen beobachtbaren Temperatur-„Äquivalenten“ eine große Bedeutung zu. Diese Beziehung kann rein empirisch aufgestellt werden, wenn es gelingt, wenigstens für einige Sterne echte effektive Temperaturen gemäß Gl. (13) aus beobachteten Radien und bolometrischen Größen zu berechnen. Das ist möglich einmal bei der Sonne, zum anderen bei den Bedeckungsveränderlichen mit vollständig bestimmten Bahnelementen und bekannter Parallaxe, sowie schließlich bei den roten Riesen mit interferometrisch gemessenen Durchmessern.

Die effektive Temperatur der Sonne folgt aus der Solarkonstanten, wie schon oben bemerkt, zu  $5713^\circ$ . Um diesen Wert für die gesuchte Beziehung auszunützen, ist noch die Einordnung der Sonne in das System der astronomischen Größen und der Spektraltypen nötig. Die letzte Diskussion aller Anschlüsse der Sonne an das internationale System durch KUIPER (13) führt auf die folgenden Werte:

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{l} m_b = -26,95 \quad M_b = +4,62, \\ m_{pv} = -26,84 \quad M_{pv} = +4,73. \end{array} \right.$$

Der Spektraltypus wird zu dG 2 angegeben. Es gilt also die folgende völlig hypothese-freie Zuordnung:

$$(45) \quad dG 2, M_b = +4,62 (L=1), T_e = 5713^\circ \pm 30^\circ (\log T_e = 3,757 \pm 0,002).$$

Aus den Sonnenflecken, deren effektive Temperatur aus der Gesamtstrahlung zu  $4600^\circ$  bestimmt wurde, während das Spektrum ungefähr dem eines K0-Zwerges gleicht, ergibt sich lediglich die Zuordnung

$$(46) \quad dG 8 - dK 2: T_e = 4600^\circ.$$

Von den 5 *Bedeckungsveränderlichen mit bekannter Parallaxe*, die KUIPER aufführt, können nur die 3 in Tabelle 4 aufgeführten Sterne zur Bestimmung der Temperaturskala herangezogen werden.

Tabelle 4. Effektive Temperaturen von Bedeckungsveränderlichen.

	Spektrum		Parallaxe	$T_e$	$\log T_e$
$\mu_1$ Sco	B3,	B3	$0,0074 \pm 0,0012$	$16000^\circ$	$4,20 \pm 0,08$
$\beta$ Aur	A1,	A1	$0,037 \pm 0,006$	9800	$3,99 \pm 0,06$
$\alpha$ Gem C	dK6 +,	dK6 +	$0,073 \pm 0,005$	3550	$3,550 \pm 0,021$

In diesen Daten steckt als hypothetisches Element allerdings noch die bolometrische Korrektur, da nur visuelle Helligkeiten beobachtet sind. Und da bei den frühen Spektraltypen die bolometrische Korrektur nur theoretisch aus Annahmen über den Verlauf des kontinuierlichen Spektrums abgeleitet werden kann, ist namentlich  $\mu_1$  Sco für die Festlegung der Temperaturskala nach der Seite der hohen Temperaturen nur von bedingtem Wert. Man muß das im Auge behalten, da  $\mu_1$  Sco zur Zeit der einzige Stern ist mit  $T_e > 10000^\circ$ , der überhaupt für eine absolute Temperaturbestimmung zur Verfügung steht.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei den *Riesen und Überriesen vom Typus K und M*, bei denen interferometrische Durchmesser und radiometrische Größen vorliegen. Aus (2) gewinnt man leicht die Beziehung

$$(47) \quad T_e = T_{e,\odot} \cdot (h/h_\odot)^{1/4} \cdot (d/d_\odot)^{-1/2},$$

wo  $h$  die scheinbare Helligkeit,  $d$  den scheinbaren Durchmesser bedeutet. Nach Übergang zu Logarithmen und Einführung der Werte für die Sonne wird

$$(48) \quad \log T_e = 2,703 - 0,1 m_b - 0,5 \log d'',$$

d. h. man erhält  $T_e$  unmittelbar aus den beobachteten scheinbaren Größen  $m_b$  und  $d''$ , ohne daß die Kenntnis der Parallaxe notwendig wäre. Aus den wegen Randverdunklung um einen Faktor  $k$  verbesserten Durchmessern von PEASE und den radiometrischen Größen von PETTIT und NICHOLSON berechnet KUIPER die Werte der Tabelle 5. Wir fügen für spätere Verwendung noch die aus den  $m_b$  und den in Tabelle 2 aufgeführten Parallaxen nach (37) und (12) berechneten Leuchtkräfte hinzu.

Tabelle 5. Effektive Temperaturen der roten Riesen und Überriesen.

	$d''_{\text{beob}}$	$k$	$m_0$	$\log T_e$	Sp	$\log L$
$\alpha$ Boo	0,020	1,09	-0,80 <sup>m</sup>	3,61	gK 2	+ 2,15
$\alpha$ Tau	0,020	1,08	-0,44	3,58	gK 5	+ 2,48
$\beta$ Peg	0,021	1,07	+ 0,37	3,49	gM 3	+ 3,10
$\circ$ Cet (Max)	0,047	1,025	-0,14	3,38	gM 6	+ 3,68
$\alpha$ Sco	0,040	1,07	-1,24	3,51	cM 0	+ 3,98
$\alpha$ Ori	0,041	1,07	-1,59	3,54	cM 1 +	+ 4,32

Für eine künftige Festlegung der Temperaturskala dürfte die von W. BECKER (1) aus den Beobachtungen von  $\delta$  Cephei-Sternen abgeleitete Beziehung zwischen Farbtemperatur und Strahlungstemperatur Bedeutung gewinnen; vor allem, wenn es gelingt sie durch neue Beobachtungen nach der Richtung hoher wie niedriger Temperaturen auszudehnen und eine Beziehung zwischen Strahlungstemperatur und effektiver Temperatur herzustellen.

Die unter (45) und (46) und in den Tabellen 4 und 5 aufgeführten Werte sind vorläufig die einzigen brauchbaren Absolutbestimmungen effektiver Temperaturen, die auf unmittelbare Beobachtungen gegründet sind. Durch sie wird die Temperaturskala wenigstens in ihren großen Zügen festgelegt. In alle weiteren Ableitungen effektiver Temperaturen gehen theoretische Überlegungen ein.

Bei den *Sternen vom Typus O, B, A und F* stützt sich KUIPER (13) ganz auf die von ПАННЕКОЕК (17) aus den Maximis der Absorptionslinien unter Voraussetzung thermodynamischen Gleichgewichts (BOLTZMANN-Verteilung) berechneten *Ionisationstemperaturen*. Die Absolutwerte dieser Temperaturen hängen ab von den Annahmen über die Dichten der Atmosphären. Es ist schwer, eine Angabe über die Zuverlässigkeit der Zahlenwerte zu machen. Für O- und B-Sterne mit Emissionslinien und für die WOLF-RAYET-Sterne sind im Anschluß an die Überlegungen von ZANSTRA theoretische effektive Temperaturen berechnet worden, welche die Größenordnung sicher richtig wiedergeben. Das gesamte verfügbare Material ist in Abb. 7 zusammengetragen, die wir der Arbeit KUIPERS entnehmen<sup>1</sup>.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Temperaturen für die Sterne früher als A 0 systematisch etwas zu hoch sind.  $\mu$  Sco deutet eine Korrektur von etwa  $-0,05$  in  $\log T_e$  an.

Die Verwertung der aus spektralphotometrischen Messungen und aus Farbenindices abgeleiteten *Farbtemperaturen* für die Skala der effektiven Temperaturen der Sterne der Typen A—M läuft auf eine reine Interpolation hinaus. Die Beobachtungen ergeben eine empirische

<sup>1</sup> In der Figur KUIPERS ist offenbar ein Zeichenfehler unterlaufen, da zwischen A 0 und F 0 nur 4 Intervalle statt 5 gezeichnet sind. Da KUIPER Einzelwerte nicht mitteilt, ist eine Korrektur der Figur nicht möglich.

Beziehung zwischen Spektraltypus und Farbtemperatur (bzw.  $c_2/T_c$ ), deren „Nullpunkt“ festgelegt werden kann durch die absolute Bestimmung der

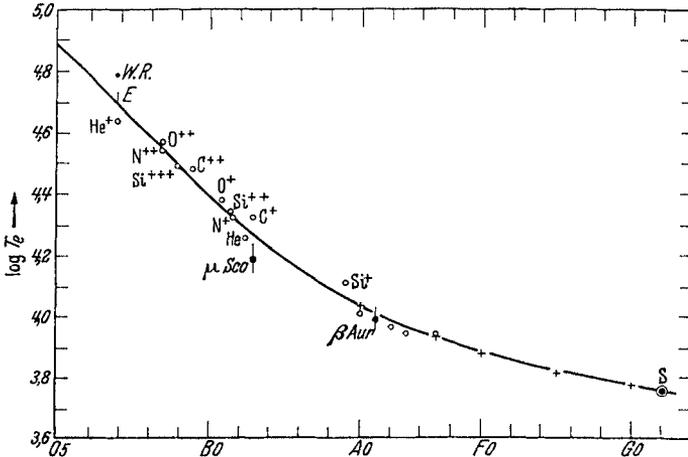


Abb. 7. Die Temperaturskala der Spektralklassen O—G. (Nach KUIPER.)

Farbtemperatur der A0-Sterne oder der Sonne (10). Der Übergang von den Farbtemperaturen zu effektiven Temperaturen könnte vollzogen werden mit Hilfe der Theorie des kontinuierlichen Sternspektrums. KUIPER (13)

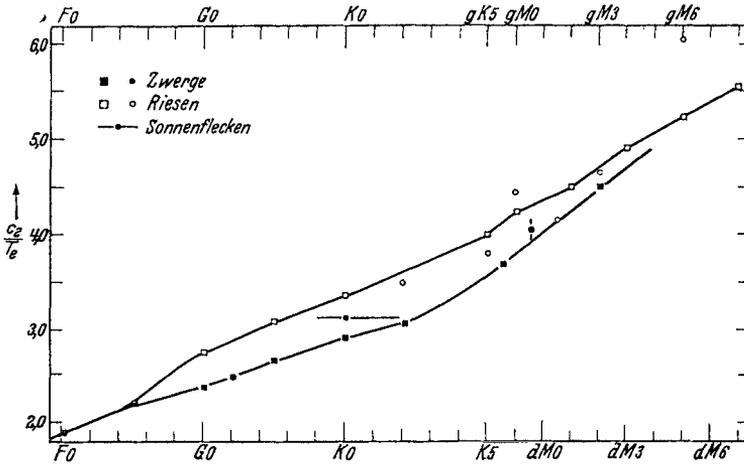


Abb. 8. Die Temperaturskala der Spektralklassen F—M. (Nach KUIPER.)

Offene und ausgefüllte Kreise sind Absolutebestimmungen, Quadrate reduzierte Farbäquivalente.

findet, ausgehend von der Sonne, für die A-Sterne Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie, während KIENLE (11) in einer neueren Diskussion Widersprüche aufdeckt, die vorerst nicht beseitigt werden können. Bei den späteren Typen muß die Theorie noch solange

versagen, als der Einfluß der mehr oder weniger verschmierten Absorptionslinien nicht berücksichtigt ist.

Die in Abb. 8 nach KUIPER wiedergegebene, auf den Farbtemperaturskalen von BRILL und W. BECKER und den Wasserzellen-Absorptionen von PETTIT und NICHOLSON beruhende Beziehung zwischen Spektraltypus und  $c_2/T_e$  ist durch rein empirische Korrekturen so angepaßt worden, daß die oben diskutierten Absolutbestimmungen dargestellt werden. Durch Kombination der in Abb. 7 und 8 zusammengefaßten Werte ist die auch von RUSSELL und MOORE (21) übernommene endgültige Skala der effektiven Temperaturen zustande gekommen, die wir in Abb. 9 graphisch wiedergeben. Sie muß mit all den Vorbehalten aufgenommen werden, die sich aus den über ihre Unterlagen gemachten Bemerkungen ergeben.

**7. Die Sterne mit vollständig bekannten Zustandsgrößen nach KUIPER (14).** Die Sterne, für die einzeln Masse, Leuchtkraft und Radius angegeben werden können, stellen kein ganz einheitliches Material dar insofern als jeweils verschiedene der in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Methoden zur Ableitung der Zustandsgrößen Anwendung fanden. Das verfügbare Material ist auch nicht sehr groß und umfaßt

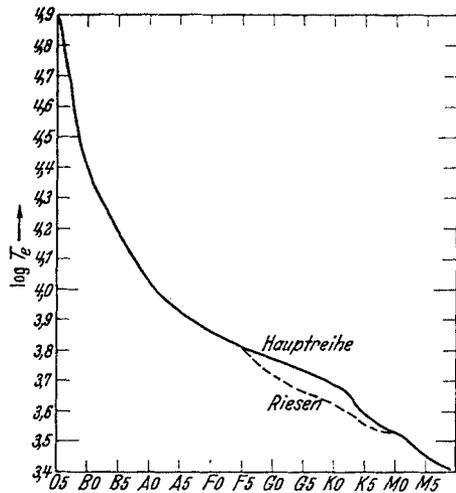


Abb. 9. Die endgültige Skala der effektiven Temperaturen. (Nach KUIPER.)

vor allem nicht alle Typen von Sternen gleichmäßig, so daß es schwer ist, eine Vorstellung von der wahren Gestalt der Verteilungsfläche  $f(M, L, R)$  zu gewinnen. Wir geben in den folgenden Tabellen zunächst die von KUIPER zusammengetragenen Daten wieder, die folgende Gruppen von Sternen umfassen:

a) *Visuelle Doppelsterne mit bekannten Bahnelementen* und teilweise auch Massenverhältnissen. Soweit das Massenverhältnis nicht oder nicht mit genügender Genauigkeit bekannt ist, hat KUIPER mit einer „mittleren“ Komponente gerechnet. Die Tabelle 6 enthält in ihrer ersten Abteilung von den insgesamt 45 Sternen (in 30 Systemen) des KUIPERSCHEN Verzeichnisses nur die 20 Sterne (13 Systeme) mit Gewichten größer als 3, während in die Abb. 9 alle Sterne aufgenommen sind. Das Gewicht 1 entspricht einem mittleren Fehler von 35% in  $M$ . Die bolometrischen Leuchtkräfte sind aus den scheinbaren visuellen Größen mit Hilfe der Parallaxen und der bolometrischen Korrekturen abgeleitet. Die Radien sind aus den effektiven Temperaturen berechnet, die

Tabelle 6. Visuelle Doppelsterne.

Stern	Spektrum	log $\mathcal{M}$	Gew.	log $L$	$\Delta \log T_e$	log $R$	$B-R_1$	$B-R_2$
$\alpha$ Aur <i>A</i>	gG4	+0,62	100	+2,08	-0,082	+1,20	+0,09	+0,23
$\alpha$ Aur <i>B</i>	gF4	+0,52	100	+1,90	+0,066	+0,82	+0,08	+0,24
$\alpha$ CMa <i>A</i>	A0	+0,37	120	+1,59	+0,273	+0,25	+0,29	+0,22
$\zeta$ UMa $\overline{A}$	A2	+0,41	6:	+1,48	+0,229	+0,28	+0,04	+0,03
$\alpha$ CMi <i>A</i>	dF3	+0,17	21	+0,76	+0,077	+0,23	+0,16	+0,17
$\zeta$ Her <i>A</i>	dG1	-0,02	4	+0,59	+0,010	+0,29	+0,66	+0,57
$\alpha$ Cen <i>A</i>	dG4	+0,04	100	+0,10	-0,018	+0,09	-0,04	-0,01
$\eta$ Cas <i>A</i>	dG0	-0,14	9	-0,09	+0,021	-0,09	+0,40	+0,32
$\xi$ Boo <i>A</i>	dG8	-0,06	5	-0,32	-0,051	-0,06	-0,11	-0,09
70 Oph <i>A</i>	dK1	-0,05	17	-0,38	-0,078	-0,03	-0,20	-0,16
$\alpha$ Cen <i>B</i>	dK1	-0,06	100	-0,43	-0,078	-0,06	-0,22	-0,18
$\xi$ Boo <i>B</i>	dK5	-0,12	5	-0,83	-0,157	-0,10	-0,41	-0,33
70 Oph <i>B</i>	dK4	-0,13	17	-0,86	-0,136	-0,16	-0,40	-0,35
$\eta$ Cas <i>B</i>	dK5+	-0,33	9	-1,16	-0,166	-0,25	+0,03	-0,11
$\mu$ Her $\overline{BC}$	dM4	-0,35	3	-1,37	-0,290	-0,10	-0,15	-0,05
-8° 4352 $\overline{AB}$	dM4	-0,45	4	-1,40	-0,290	-0,12	+0,17	+0,23
Kr 60 <i>A</i>	dM4+	-0,60	25	-1,77	-0,298	-0,29	+0,33	+0,33
$\alpha_2$ Eri <i>C</i>	dM5 <i>e</i>	-0,70	18	-1,96:	-0,305	-0,37	+0,49	+0,45
$\alpha_2$ Eri <i>B</i>	B9	-0,35	18	-2,26	+0,303	-1,74		
$\alpha$ CMa <i>B</i>	A5	-0,01	120	-2,59	+0,175	-1,65		
<i>Hyaden</i>								
ADS 3264	dF0	+0,07	1,5	+0,69	+0,118	+0,11	+0,44	+0,37
3483	dF5	+0,04	1	+0,40	+0,054	+0,09	+0,28	+0,24
3135	dF6	-0,195	3	+0,07	+0,046	-0,06	+0,75	+0,63
3169	dF8	-0,21	0,5	+0,06	+0,032	-0,03	+0,80	+0,69
3475	dF7	-0,19	3	+0,03	+0,039	-0,06	+0,69	+0,59
3210	dG5	-0,44	2	-0,37	-0,028	-0,13	+1,17	+1,01

ihrerseits der oben angegebenen Zuordnung zum Spektraltypus entnommen sind. Die Sterne sind nach abnehmenden Leuchtkräften geordnet.

Die Zustandsgrößen der als besondere Gruppe aufgeführten sechs visuellen Doppelsterne in den Hyaden beruhen prinzipiell auf den gleichen Unterlagen. Wenn sie systematische Abweichungen gegenüber den isolierten Sternen zeigen, so müssen diese Abweichungen daher physikalisch als reell genommen werden.

b) *Ausgewählte spektroskopische Doppelsterne*, die zugleich *Bedeckungsveränderliche* sind, so daß die Bahnelemente vollständig bestimmt werden können. Bei diesen Sternen werden die Radien direkt erhalten, während die effektiven Temperaturen wesentlich in die Berechnung der Leuchtkräfte eingehen. Wir haben die Spalten in der entsprechenden Reihenfolge angeordnet. Bei  $\alpha$  Gem C,  $\beta$  Aur und  $\mu_1$  Sco ist indessen auch die Parallaxe bekannt und damit eine unabhängige Bestimmung der absoluten Leuchtkraft möglich. Da diese Daten oben für die Festlegung der Temperaturskala benutzt wurden, bedeutet also die nachträgliche Berechnung der Leuchtkraft aus Radius und Temperatur nur einen

Tabelle 7. Ausgewählte spektroskopische Doppelsterne.

Stern	Spektrum	log $\mathfrak{M}$	log $R$	$\Delta \log T$	log $L$	$B-R_1$	$B-R_2$	
AO Cas	A	08.5	+1,634	+1,36	+0,74	+5,97	+0,25	+0,31
		B	+1,582	+1,23	+0,71	+5,58	+0,04	+0,11
29 CMa	A	08.5	+1,66	+1,31	+0,74	+5,84	+0,03	+0,10
		B	+1,53	+1,13	+0,74	+5,39	+0,03	+0,06
Y Cyg	A	09	+1,240	+0,77	+0,70	+4,51	+0,17	+0,11
		B	+1,235	+0,77	+0,70	+4,51	+0,19	+0,13
V Pup	$\overline{AB}$	B2	+1,265	+0,83	+0,55	+3,86	-0,57	-0,50
$\mu_1$ Sco	$\overline{AB}$	B3	+1,094	+0,73	+0,47	+3,35	-0,48	-0,42
$\beta$ Aur	A	A 1	+0,378	+0,43	+0,24	+1,83	+0,51	+0,47
		B	+0,370	+0,43	+0,24	+1,83	+0,54	+0,49
$\alpha$ Gem	$C_1$	dK 6+	-0,201	-0,18	-0,20	-1,16	-0,46	-0,38
$\alpha$ Gem	$C_2$	dK 6+	-0,247	-0,22	-0,20	-1,24	-0,38	-0,31

Tabelle 8. TRÜMPLERs Sterne großer Masse.

Stern	Spektrum	log $\mathfrak{M}/R$	$\Delta \log T_e$	log $L$	log $R$	log $\mathfrak{M}$	Gew.
NGC 2362 · 1	O 8.5	1,19	+0,79	5,73	1,28	2,47	4
2244 · 15	O 6	1,10	+1,0:	5,49	0,66:	1,76:	3
6871 · 2	O 9 w	1,17	+0,74	5,33	1,18	2,35	6
2264 · 60	O 7 (+)	1,36	+0,92	5,33	0,82	2,18	1
6871 · 5	B 0	1,38	+0,64	5,01	1,22	2,60	5
7380 · 1	O 9	0,93	+0,74	4,89	0,96	1,89	7
2244 · 8	O 9	1,13	+0,74	4,69	0,86	1,99	2

formalen Unterschied gegenüber dem Vorgehen bei den visuellen Doppelsternen. Anders bei den 4 weiteren der in Tabelle 7 aufgeführten Systeme, welche die  $\mathfrak{M}$ - $L$ - $R$ -Beziehung nach der Seite der großen Werte fortsetzen. Bei ihnen spielt die angenommene effektive Temperatur eine ganz wesentliche Rolle für die Berechnung von  $L$ .

c) TRÜMPLERs Sterne großer Masse. Bei der Berechnung der Massen dieser Sterne wurden grundsätzlich andere Unterlagen benutzt. Der Gang der Rechnung ist wieder durch die Reihenfolge der Spalten angedeutet. Wenn daher diese Gruppe als Ganzes aus der durch die Doppelsterne festgelegten Verteilungsfläche herausfällt, dann ist vor allem zu prüfen, wie weit die aus den empirischen Daten gewonnenen Werte für  $\mathfrak{M}$ ,  $L$  und  $R$  Vertrauen verdienen. Der „mittlere“ TRÜMPLERsche Stern ist durch folgende Beobachtungswerte festgelegt:

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} M_{pg} = 5^m 18; \text{ Spektrum O 9; } \varrho = 9,5 \text{ km/sec} = 14,1 \varrho_C; \\ \log \mathfrak{M}/R = 1,15, \end{array} \right.$$

wobei als erste wichtige Voraussetzung eingeht, daß der volle Betrag der beobachteten „Rotverschiebung“  $\varrho$  als Gravitationseffekt gedeutet werden darf. Die aus  $\mathfrak{M}/R$  berechneten Massen werden im gleichen Verhältnis kleiner wie der „Gravitationsanteil“ an der Rotverschiebung.

Der nächste Schritt ist die Zuordnung der effektiven Temperatur zum Spektraltypus O9. Diese Zuordnung bestimmt die bolometrische Korrektur und im weiteren Verlauf der Rechnung den Radius und die Masse in der Reihenfolge:

$$(50) \quad \begin{cases} \log T_e = 4,53; & \text{B.K.} = -3,41; \\ \log L = 5,19; & \log R = 1,05; \log \mathfrak{M} = 2,20. \end{cases}$$

Man kann nun eine Änderung  $\delta \log T_e$  bestimmen aus der Bedingung, daß  $\mathfrak{M}$  und  $L$  der für die Sterne der Hauptreihe gültigen empirischen Beziehung  $L = \mathfrak{M}^{3,5}$  genügen. Es ergibt sich  $\delta \log T_e = +0,48$  und damit an Stelle der obigen Werte für  $L$ ,  $\mathfrak{M}$  und  $R$ :

$$(51) \quad \log L = 6,31; \log R = 0,65; \log \mathfrak{M} = 1,80.$$

Eine solche Änderung der Temperaturskala müßte folgerichtig aber auch auf die Bedeckungsveränderlichen der Tabelle 7 übertragen werden und deren Leuchtkräfte entsprechend erhöhen. Die Diskrepanz zwischen den beiden Gruppen von Sternen hoher Leuchtkraft und großer Masse würde also bestehen bleiben, so daß man in keinem Fall um den Schluß herkommt, daß — immer die grundsätzliche Berechtigung der TRÜMP-  
PLERSchen Deutung seiner Radialgeschwindigkeitsmessungen zugegeben — die TRÜMP-  
PLERSchen O-Sterne und die Komponenten der spektroskopischen Doppelsterne vom gleichen Spektraltypus physikalisch verschiedenartige Objekte sind. Es bleibt dann immer noch offen, welche der beiden Arten von Sternen man etwa als „normal“ bezeichnen will.

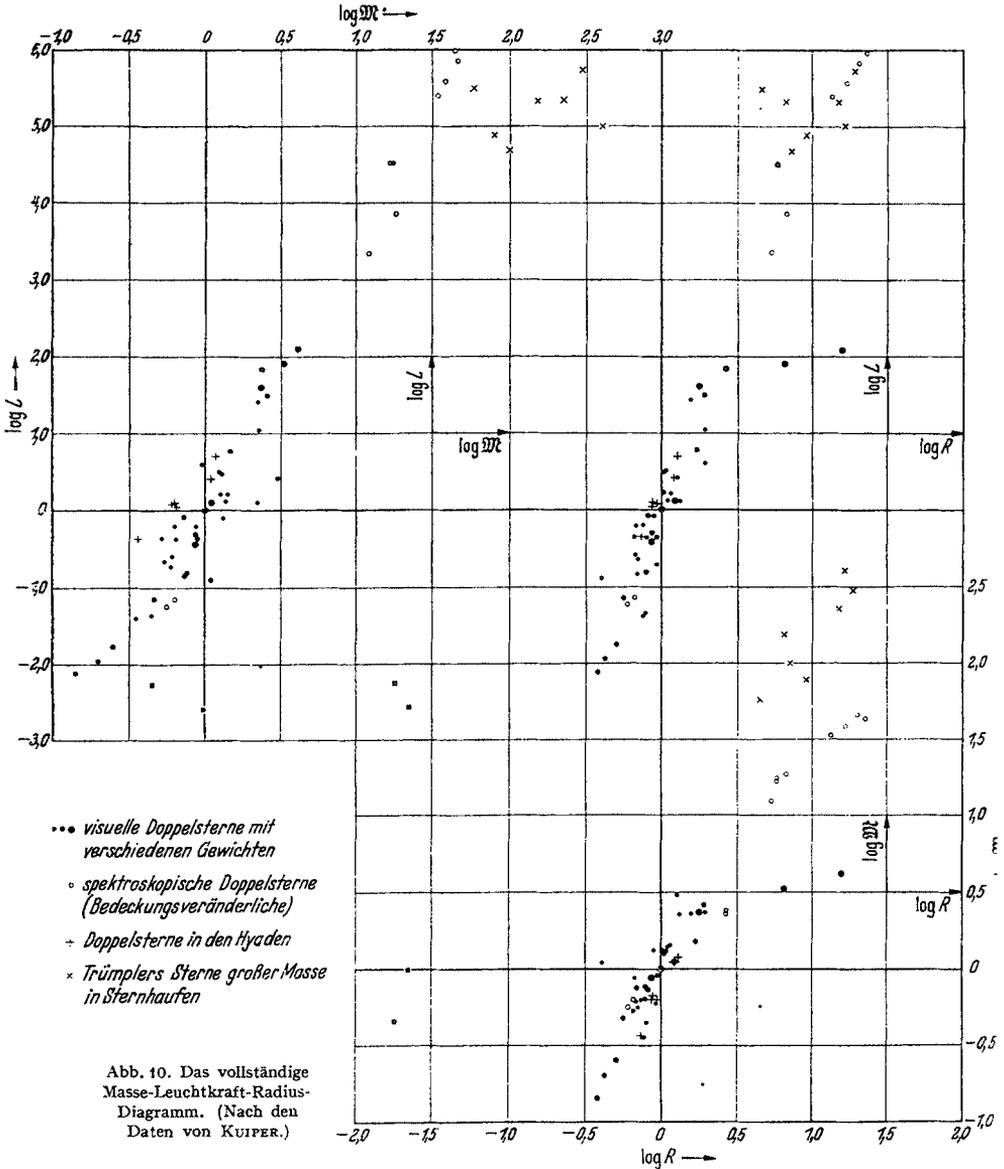
Wesentlich für die Entscheidung dieser Frage wäre die Festlegung der Skala der effektiven Temperaturen mit Hilfe von Einzelsternen, bei denen keine Komplikation durch die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten wie in engen Doppelsternsystemen eintritt, sowie die Untersuchung weiterer spektroskopischer Doppelsterne größter Masse mit dem Ziel, unter diesen Bedeckungsveränderliche zu finden und dadurch zu einer vollständigen Bestimmung der Zustandsgrößen zu gelangen.

In der Abb. 10 geben wir eine graphische Darstellung der in den Tabellen zusammengestellten Zustandsgrößen in den 3 Projektionen auf die Ebenen  $(\log \mathfrak{M}, \log L)$ ,  $(\log R, \log L)$  und  $(\log R, \log \mathfrak{M})$  wieder. Als kleine Punkte sind auch noch die in Tabelle 6 nicht mit aufgenommenen Sterne mit Gewichten 1—3 eingetragen, die nur die allgemeine Streuung vergrößern, ohne etwas Wesentliches an dem Gesamtbild zu ändern.

Sieht man ab von den weißen Zwergen (Sirius B und  $\alpha$  Eridani B) und den beiden einzigen Riesen ( $\alpha$  Aurigae A und B), sowie den TRÜMP-  
PLERSchen Sternen, die sich als besondere Gruppen klar von der Verteilungsfläche der übrigen Sterne abheben, dann erkennt man, daß diese Verteilungsfläche weitgehend entartet ist, so daß sich zum mindesten die eigentlichen Hauptreihensterne mit allerdings nicht unbeträchtlicher Streuung längs einer mittleren Kurve anordnen, die in allen 3 Projektionen in erster Näherung durch Gerade (d. h. einfache Potenzen von  $\mathfrak{M}$ ,

$L$  und  $R$ ) dargestellt werden kann. Graphische Ausgleichung führt auf die folgenden Beziehungen

$$(52) \quad L = M^{3,5}; \quad L = 0,65 \cdot R^{4,9}; \quad R = 1,1 \cdot M^{0,7}.$$



Für die Masse-Leuchtkraft-Beziehung sind unter  $B-R_1$  in Tabelle 6 und 7 die Differenzen der nach (52) berechneten  $\log L$  gegen die beobachteten aufgeführt. Die Abweichungen sind teilweise beträchtlich und

systematisch. Das Herausfallen der Hyaden, denen sich im gleichen Sinn  $\zeta$  Her,  $\eta$  Cas A und  $\alpha_2$  Eri C anschließen, ist deutlich. Im Mittel sind die Leuchtkräfte dieser Sterne 3,5mal, d. h. um rund  $1^m6$  zu groß.

Reduziert man die  $\log L$  mit Hilfe der „EDDINGTON-Korrektion“ (vgl. S. 102)

$$(53) \quad \Delta \log L = -0,8 \cdot \Delta \log T_e$$

auf einheitliche effektive Temperatur, dann verringert sich die Streuung der Punkte im  $M$ - $L$ - und  $R$ - $L$ -Diagramm nur ganz unbedeutend; insbesondere bleibt die relative Lage zu der ausgleichenden mittleren Kurve erhalten. Nur die Exponenten in den beiden ersten Beziehungen (52) ändern sich. Es wird

$$(54) \quad L' = M^{3,1}; L' = 0,65 \cdot R^{4,3}$$

Die Darstellung der  $L'$  steht in den Tabellen unter  $B - R_2$ .

Am aufschlußreichsten erscheint die *Masse-Radius-Beziehung*, die deutlich zu erkennen gibt, daß die Streuung offenbar nicht rein zufälliger Natur und nicht nur durch die Unsicherheit der Beobachtungen allein bedingt ist. Die Lage der Punkte führt fast zwangsläufig dazu, eine durch irgendwelche Parameter bestimmte Kurvenschar hindurchzulegen. Von der empirischen Seite her kann aber zur Klärung der Frage, welches dieser weitere Parameter ist, nichts beigetragen werden. Wir werden kaum fehlgehen, wenn wir in der verschiedenen chemischen Zusammensetzung [nach dem Vorgang von B. STRÖMGREN (24)] und den damit eng verknüpften Vorgängen der Energieerzeugung zum mindesten einen Teil der Ursachen für die Abweichungen von einer einfachen  $M$ - $L$ - $R$ -Beziehung sehen. Welche Rolle die von WALTER (28) bei den spektroskopischen Doppelsternen postulierten Einflüsse der Gezeitendeformationen spielen, ist wohl noch nicht hinreichend geklärt und gesichert.

**8. Statistische Mittelwerte nach RUSSELL und MOORE (23).** Das eigentliche Ziel der Untersuchungen von RUSSELL und MOORE war die Ableitung einer Masse-Leuchtkraft-Beziehung als Hilfsmittel für die Berechnung dynamischer Parallaxen. Dementsprechend sind bei den visuellen Doppelsternen die Radien in die Diskussion gar nicht mit einbezogen und nur für die Massen und Leuchtkräfte die Einflüsse der natürlichen Streuung der Zustandsgrößen, der Beobachtungsfehler und der statistischen Auswahl effekte untersucht und berücksichtigt worden. Als Endergebnis der sorgfältigen Bearbeitung eines umfangreichen Beobachtungsmaterials erscheinen die Mittelwerte  $\overline{M}_1^3$  der dritten Wurzeln aus den Massen und die Mittelwerte  $\overline{M}_1$  der absoluten bolometrischen Größen, jeweils für die helleren Komponenten der Systeme<sup>1</sup>.  $M_1$  ist bei RUSSELL

<sup>1</sup> RUSSELL und MOORE benutzen den Index  $b$  als Abkürzung für „bright“; wir ersetzen ihn, wo er überhaupt nötig erscheint, durch 1, um einer Verwechslung mit dem als Abkürzung für „bolometrisch“ benutzten Index  $b$  zu vermeiden.

und MOORE, wie oben schon bemerkt, die auf  $T_e = 5200^\circ$  reduzierte bolometrische Größe, die wir, um mit den anderen vergleichbare Daten zu haben, auf die in den bisherigen Tabellen und Abbildungen auftretenden unreduzierten Leuchtkräfte umrechnen mit Hilfe der Beziehung

$$(55) \quad \log L = -0,4 (M_1 - 4,70 - 2\Delta \log T_e).$$

Den Index 1, der anzeigt, daß es sich um die hellere Komponente handelt, lassen wir im Folgenden weg.

Um das vollständige  $\mathfrak{M}$ - $L$ - $R$ -Diagramm in ähnlicher Weise wie in Abb. 10 auch für das sehr viel umfangreichere Material von RUSSELL und MOORE zeichnen zu können, wurden die Tabellen ergänzt durch die nach Gl. (34) aus Leuchtkraft und Temperatur berechneten Radien. Bei den Bedeckungsveränderlichen, wo die Radien primäres Beobachtungsergebnis sind, konnten diese aus RUSSELL und MOOREs Tabelle 27 direkt entnommen werden. Die den mittleren Spektraltypen der Gruppen zugeordneten Temperaturen sind die der Abb. 9.

Bei diesen Ergänzungen der Daten von RUSSELL und MOORE konnten, da die Einzelwerte nicht zur Verfügung standen, natürlich die eventuellen kleinen statistischen Korrekturen nicht berücksichtigt werden. Innerhalb der überhaupt gegenwärtig erreichbaren Genauigkeit und im Hinblick auf die Unterteilung des Materials in verhältnismäßig enge Spektralgruppen darf man aber ziemlich unbedenklich mit den Mittelwerten so rechnen, als ob es sich um Einzelwerte handelte. Die Mittelwerte für die Radien der Bedeckungsveränderlichen sind, da sie direkt aus den Einzelwerten berechnet wurden, in jedem Fall einwandfrei.

In den Tabellen 9—12 geben wir auszugsweise die Tabellen 23, 26 und 28 von RUSSELL und MOORE wieder mit den eben genannten Ergänzungen durch die Spalten  $\Delta \log T_e$ ,  $\log L$ ,  $\log R$  und  $\log \mathfrak{M} = 3 \log \mathfrak{M}^{1/3}$ . Unter  $\bar{S}_p$  steht jeweils der mittlere Spektraltypus der Gruppe. In der 3. Spalte bedeutet P, daß es sich um „physische Paare“ handelt, während für O vollständige Bahnelemente vorliegen. Die Gewichte  $p$  sind so gewählt, daß das Gewicht 1 einem mittleren Fehler von 22% in  $\mathfrak{M}$  entspricht.

Zum Vergleich mit dem aus den Einzelsternen gewonnenen Diagramm der Abb. 10 geben wir die entsprechende Darstellung für die statistischen Mittelwerte in Abb. 11. In dieses Diagramm sind außerdem eingetragen:

a) Der „mittlere“ TRÜMPLERSche Stern entsprechend den Angaben auf S. 109.

b) Die Sterne mit interferometrisch gemessenen Durchmessern als Ergänzung des Leuchtkraft-Radius-Diagramms; die Leuchtkräfte sind aus Tabelle 5 entnommen.

Die Tabellen 9 und 10 enthalten zum größten Teil die gleichen Sterne und unterscheiden sich in der Hauptsache nur durch die für die Berechnung der Massen und Leuchtkräfte verwendeten Parallaxen. Die weitgehende Übereinstimmung der berechneten Werte für  $\log \mathfrak{M}$ ,  $\log L$  und

Tabelle 9.  
Visuelle Doppelsterne mit trigonometrischen Parallaxen.

Spektral- gruppe	$\overline{Sp}$	...	$N$	$\overline{M}^{1/3}$	$\overline{M}$	$\Delta \log T_e$	$\log \mathfrak{M}$	$p$	$\log L$	$\log R$
$\mu_1$ Sco	B3	O	1	2,28	$-2,24^m$	+0,51	+1,07	5	+3,18	+0,49
O9—B7	B2.8	P	34	$1,72 \pm 0,15$	-1,46	+0,52	$+0,71 \pm 0,13$	5	+2,88	+0,40
Riesen	G9.1	P	55	$2,24 \pm 0,31$	-1,46	-0,13	$+1,05 \pm 0,19$	2	+2,36	+1,44
Capella	G1	O	1	$1,62 \pm 0,03$	-0,25	-0,06	$+0,63 \pm 0,05$	10	+1,93	+1,09
B8—A5	A1.3	P	72	$1,27 \pm 0,11$	+1,00	+0,24	$+0,31 \pm 0,11$	6	+1,67	+0,36
	A2.1	O	21	$1,56 \pm 0,12$	+1,21	+0,22	$+0,58 \pm 0,10$	8	+1,57	+0,35
A6—F2	F0.0	P	22	$1,28 \pm 0,16$	+2,48	+0,11	$+0,32 \pm 0,17$	3	+0,98	+0,27
	A9.5	O	19	$1,20 \pm 0,11$	+2,78	+0,12	$+0,24 \pm 0,11$	6	+0,86	+0,19
F3—F6	F4.7	P	26	$1,34 \pm 0,15$	+3,09	+0,06	$+0,38 \pm 0,14$	4	+0,69	+0,23
	F3.7	O	17	$1,15 \pm 0,08$	+3,34	+0,07	$+0,18 \pm 0,09$	11	+0,60	+0,16
F7—G3	F9.9	P	30	$1,16 \pm 0,12$	+4,22	+0,01	$+0,19 \pm 0,13$	5	+0,20	+0,08
	F9.8	O	25	$1,06 \pm 0,05$	+4,25	+0,01	$+0,08 \pm 0,06$	20	+0,19	+0,07
G4—K2	G9.5	P	19	$1,03 \pm 0,12$	+4,64	-0,07	$+0,04 \pm 0,16$	3	-0,03	+0,12
	G7.4	O	15	$1,02 \pm 0,06$	+5,24	-0,05	$+0,02 \pm 0,08$	14	-0,26	-0,03
K3—K8	K5.1	O	8	$0,97 \pm 0,09$	+5,69	-0,17	$-0,04 \pm 0,13$	5	-0,53	+0,07
	K4.7	P	12	$0,88 \pm 0,10$	+6,24	-0,16	$-0,17 \pm 0,16$	3	-0,78	-0,07
Mo—M4	M1.5	P	7	$0,76 \pm 0,12$	+7,93	-0,25	$-0,35 \pm 0,21$	2	-1,49	-0,25
	M2.9	O	4	$0,68 \pm 0,06$	+9,18	-0,27	$-0,51 \pm 0,12$	6	-2,01	-0,44
Unter- riesen	K0		5	1,37	+1,1	-0,14	+0,41	0,7	+1,33	+0,94

Tabelle 10.  
Visuelle Doppelsterne mit spektroskopischen Parallaxen.

Spektral- gruppe	$\overline{Sp}$	...	$N$	$\overline{M}^{1/3}$	$\overline{M}$	$\Delta \log T_e$	$\log \mathfrak{M}$	$p$	$\log L$	$\log R$
O9—B7	B3.1	P	41	$(2,10 \pm 0,24)$	$(-1,46)$	+0,51	$(+0,97 \pm 0,15)$	...	$(+2,86)$	$(+0,41)$
Riesen	G8.9	P	80	$1,46 \pm 0,09$	-0,25	-0,13	$+0,50 \pm 0,09$	10	+1,88	+1,20
B8—A5	A1.2	P	107	$(1,19 \pm 0,08)$	$(+1,40)$	+0,24	$(+0,23 \pm 0,09)$	...	$(+1,51)$	$(+0,28)$
	A1.9	O	18	$(1,21 \pm 0,15)$	$(+1,73)$	+0,23	$(+0,25 \pm 0,13)$	...	$(+1,37)$	$(+0,23)$
A6—F2	A9.9	P	48	$1,31 \pm 0,11$	+2,37	+0,11	$+0,35 \pm 0,10$	7	+1,02	+0,29
	A9.5	O	20	$1,32 \pm 0,12$	+2,60	+0,12	$+0,36 \pm 0,13$	5	+0,94	+0,23
F3—F6	F4.6	P	52	$1,13 \pm 0,09$	+3,36	+0,06	$+0,16 \pm 0,10$	8	+0,58	+0,17
	F4.4	O	21	$1,10 \pm 0,10$	+3,65	+0,06	$+0,12 \pm 0,12$	5	+0,47	+0,11
F7—G3	F9.3	O	30	$1,21 \pm 0,08$	+4,18	+0,02	$+0,15 \pm 0,10$	8	+0,22	+0,07
	F9.9	P	40	$1,14 \pm 0,10$	+4,27	+0,01	$+0,17 \pm 0,11$	6	+0,18	+0,07
G4—K2	G8.2	P	24	$1,13 \pm 0,12$	+4,92	-0,06	$+0,16 \pm 0,15$	3,5	+0,18	+0,21
	G7.6	O	12	$0,97 \pm 0,11$	+5,24	-0,05	$-0,04 \pm 0,15$	3,5	-0,26	-0,03
K3—K8	K5.2	O	6	$1,15 \pm 0,19$	+5,17	-0,17	$+0,18 \pm 0,22$	1,6	-0,32	+0,18
	K5.0	P	17	$0,97 \pm 0,12$	+5,98	-0,17	$-0,04 \pm 0,18$	2,6	-0,65	+0,02
Mo—M4	(M1.3)	P	8	$(0,92 \pm 0,15)$	$(+7,65)$	$(-0,24)$	$(-0,11 \pm 0,20)$	...	$(-0,69)$	$(-0,21)$
	(M3.0)	O	3	$(0,81 \pm 0,09)$	$(+9,10)$	$(-0,28)$	$(-0,28 \pm 0,14)$	...	$(-0,99)$	$(-0,43)$
Unter- riesen	G9	—	10	1,39	+1,6	-0,13	+0,40	1,2	+1,14	+0,83

$\log R$  in beiden Tabellen ist daher nur ein Ausdruck dafür, daß das System der spektroskopischen Parallaxen mit dem der trigonometrischen iden-

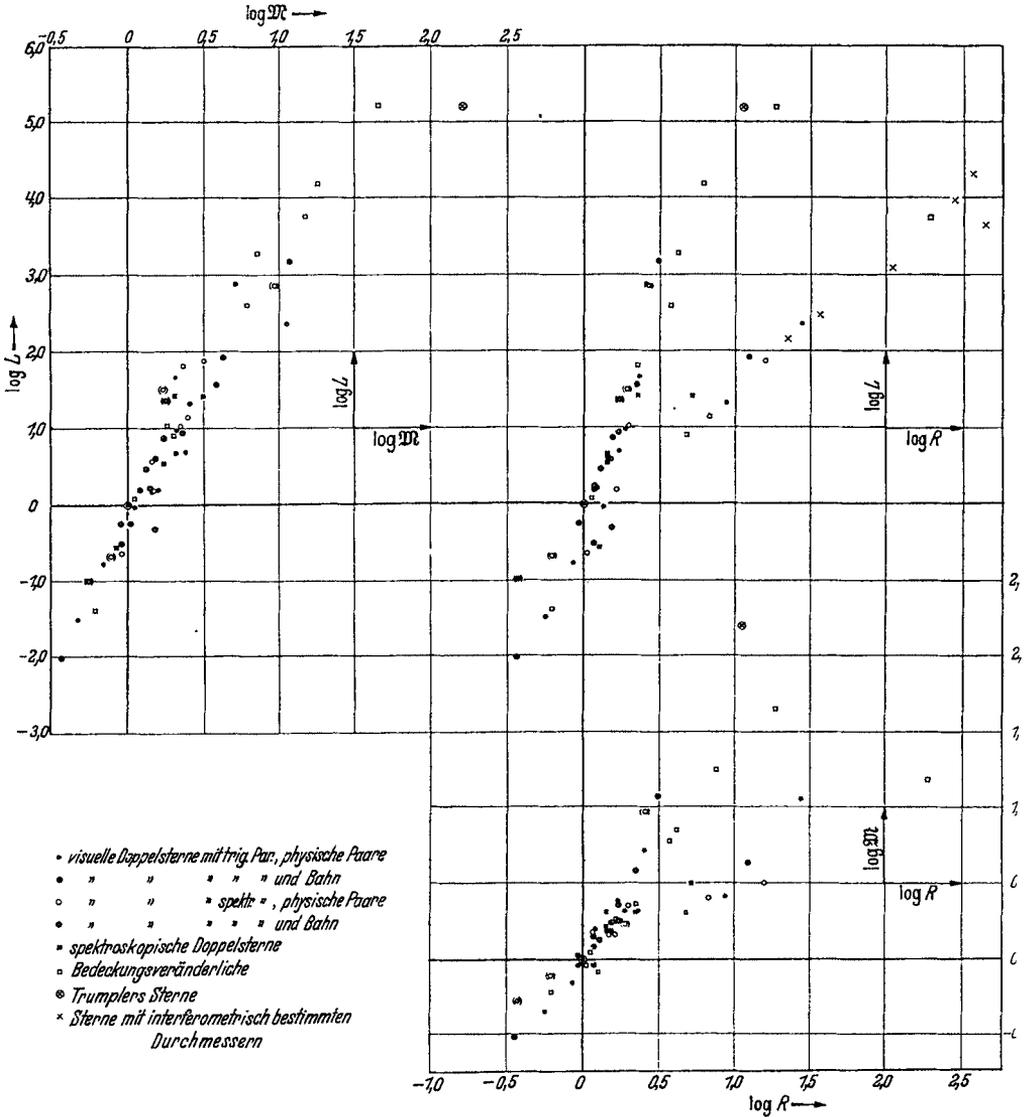


Abb. 11. Das vollständige Masse-Leuchtkraft-Radius-Diagramm nach den statistischen Mittelwerten von RUSSELL und MOORE, mit einigen Ergänzungen (vgl. Text).

tisch ist, so daß keine systematischen Unterschiede auftreten zwischen den aus spektralen Kriterien (Linienintensitäten) über empirische Eichkurven abgeleiteten absoluten Leuchtkräften und den mit Hilfe trigonometrischer Einzelparallaxen berechneten.

Aus Abb. 11 geht zunächst hervor, daß irgendwelche merklichen systematischen Unterschiede, die durch die Art der verwendeten Daten und Methoden bedingt wären, nicht bestehen. Die Sterne scheiden sich klar nach ihrem wirklichen physikalischen Charakter. Die in Abb. 10

Tabelle 11. Spektroskopische Doppelsterne.

$\overline{Sp}$	$N$	$\overline{M}^{1/3} \sin i$	$\overline{M}$	$\Delta \log T_e$	$\log \mathfrak{M}$	$\log L$	$\log R$
A 5 . . .	7	1,08	+ 1 <sup>m</sup> ,49	+ 0,18	+ 0,31	+ 1,43	+ 0,35
F 2 . . .	10	1,09	+ 3,24	+ 0,09	+ 0,32	+ 0,66	+ 0,15
F 5 . . .	9	1,02	+ 3,47	+ 0,06	+ 0,23	+ 0,54	+ 0,15
(dK 4) . .	3	0,80	+ 5,74	- 0,19	- 0,08	- 0,57	+ 0,10
gG 2 . .	3	1,24	+ 1,14	0,00	+ 0,49	+ 1,42	+ 0,71

vorhandenen Streuungen, die zum Teil systematische Deutungen nahe legten ( $\mathfrak{M}$ - $R$ -Diagramm!), sind hier zwangsläufig durch die Bildung der Mittelwerte unterdrückt. Insofern ist diese Art der Bearbeitung des Materials vielleicht trotz des größeren Umfangs und der scheinbar

Tabelle 12. Bedeckungsveränderliche.

$\overline{Sp}$	$N$	$\log \overline{M}^{1/3}$	$\overline{M}$	$\overline{R}$	$\Delta \log T_e$	$\log \mathfrak{M}$	$p$	$\log R$	$\log L$
O 8.5	1	+ 0,550	- 7,8	18,6	+ 0,78	+ 1,65	10	+ 1,27	+ 5,62
B 0	3	+ 0,417	- 4,5	6,00	+ 0,65	+ 1,25	25	0,78	+ 4,20
B 3	6	+ 0,284	- 2,5	4,16	+ 0,51	+ 0,85	55	0,62	+ 3,29
B 7	3	+ 0,260	- 1,1	3,68	+ 0,36	+ 0,78	25	0,57	+ 2,61
A 0	7	+ 0,120	+ 0,7	2,22	+ 0,27	+ 0,36	50	0,35	+ 1,82
A 7	6	+ 0,087	+ 2,4	1,64	+ 0,15	+ 0,26	50	0,21	+ 1,04
dG 1	3	+ 0,013	+ 4,5	1,12	0,00	+ 0,04	25	+ 0,05	+ 0,08
dM 1	1	- 0,073	+ 7,7	0,62	- 0,24	- 0,22	10	- 0,21	- 1,39
gG 7	2	+ 0,100	+ 2,0	4,84	- 0,11	+ 0,30	15	+ 0,68	+ 0,91
cK 4	1	+ 0,393	- 5,1	192	- 0,19	+ 1,18	5	+ 2,28	+ 3,77

höheren Genauigkeit der in die Abb. 11 eingezeichneten Punkte physikalisch weniger aufschlußreich als die Darstellung der Einzelsterne in Abb. 10. Immerhin deutet sich auch hier in dem  $L$ - $R$ - und dem  $\mathfrak{M}$ - $R$ -Diagramm die systematisch verschiedene Lage der Riesen und Unterriesen gegenüber der Hauptreihe an. Die mittleren Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen ergeben sich durch graphische Ausgleichung genähert zu

$$(55) \quad L = 0,7 \cdot \mathfrak{M}^{3,6}; \quad L = 0,7 \cdot R^{5,3}; \quad R = 1,0 \cdot \mathfrak{M}^{0,7} \quad \text{Hauptreihe,}$$

$$(56) \quad L = 0,7 \cdot \mathfrak{M}^{3,6}; \quad L = 3,2 \cdot R^{1,5}; \quad R = 0,6 \cdot \mathfrak{M}^{2,4} \quad \text{Riesen.}$$

Für die auf  $T_e = 5200^\circ$  reduzierten Leuchtkräfte ändert sich wieder nur die mittlere Neigung der ausgleichenden Geraden.

**9. Die empirische Masse-Leuchtkraft-Beziehung.** In Abb. 12 geben wir die RUSSELL-MOORESche Darstellung der Masse-Leuchtkraft-Beziehung in der Originalform wieder:  $\log \overline{M}^{1/3}$  in Abhängigkeit von der auf

$T_e = 5200^\circ$  reduzierten bolometrischen Größe  $M_b$  (bzw.  $\log L_r$ ). Dieser Figur stellen wir in Abb. 13 noch das Ergebnis der Bearbeitung LUND-MARKS (15) gegenüber, der die Einzelwerte der  $\log M$  und der echten bolometrischen Größen für insgesamt 38 visuelle Doppelsterne zugrunde

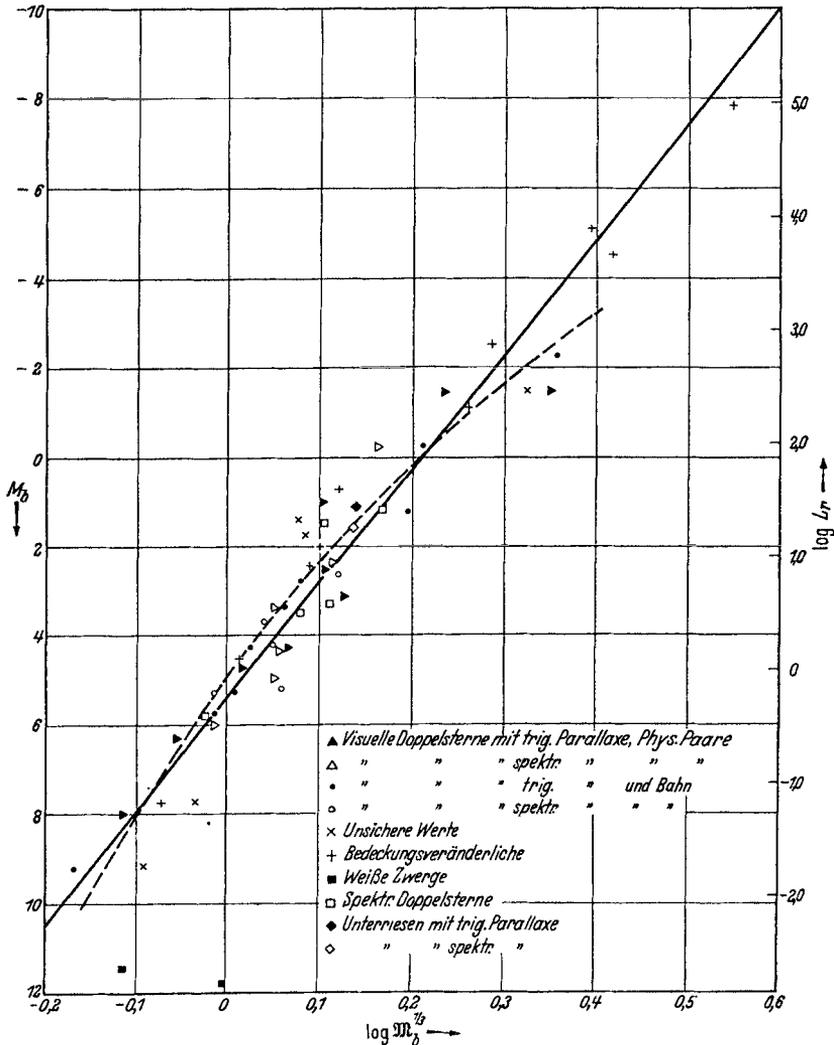


Abb. 12. Das Masse-Leuchtkraft-Gesetz. (Nach RUSSELL und MOORE.)

liegen. Beide Darstellungen enthalten zum Vergleich als gestrichelte Linien die alte Masse-Leuchtkraft-Kurve EDDINGTONS (5).

Wie oben schon bemerkt wurde, führt die RUSSELL-MOORESche Bearbeitung zu einer über den ganzen Bereich von 7 Zehnerpotenzen in  $L$  (d. h. fast  $18^m$ ) bemerkenswert guten Darstellung des mittleren Verlaufs.

durch eine einfache Potenz. Die in der alten Kurve EDDINGTONs noch vorhandene Krümmung verschwindet bei Hinzunahme der Bedeckungsveränderlichen größter Masse und Leuchtkraft. Die beiden Punkte, die für  $\log L > 2$  im Sinne EDDINGTONs von der Geraden abweichen, haben nur geringes Gewicht. Der eine stellt  $\mu_1$  Sco dar ( $\bullet$ ), der andere das

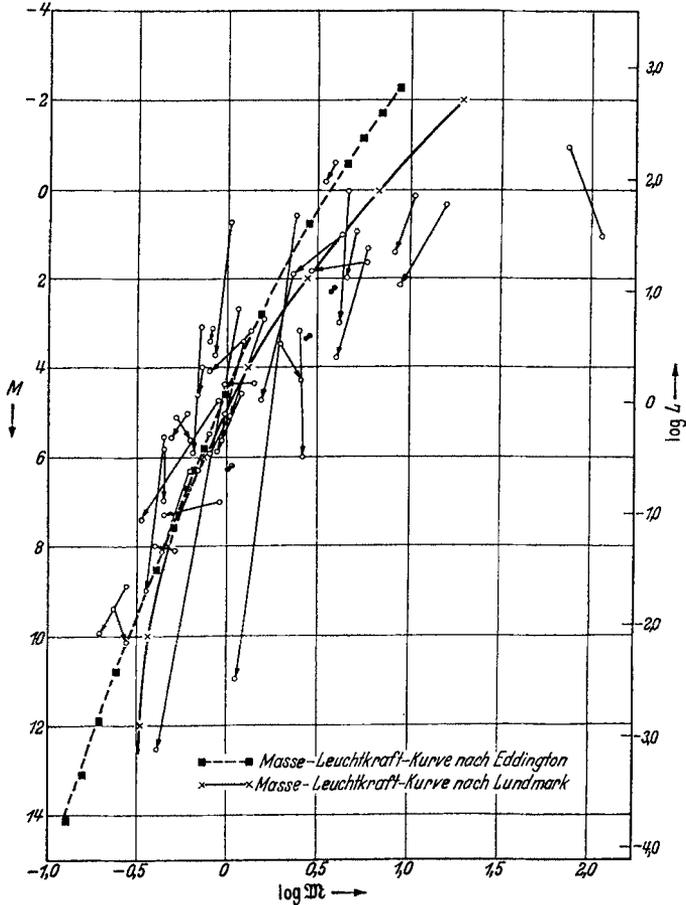


Abb. 13. Das Masse-Leuchtkraft-Gesetz. (Nach LUNDMARK.)

Mittel der Riesen ( $\blacktriangleright$ ). Man könnte darin allerdings auch eine Abspaltung der späten Riesen von der Hauptreihe sehen. Capella ( $\log \overline{M}^{1/3} = +0,21$ ,  $M = -0,25$ ) liegt noch genau auf der Geraden. RUSSELL und MOORE geben, unter Übergang zu echten Leuchtkräften, folgende Darstellung:

$$(57) \quad \log \overline{M} = +0,064 + 0,262 \log L,$$

$$(58) \quad \log L = -0,244 + 3,816 \log \overline{M}.$$

Im Gegensatz dazu findet LUNDMARK, der sich auf die visuellen Doppelsterne und damit auf  $\log L < 2,5$  beschränkt, die Krümmung gegen-

über EDDINGTONs Kurve ganz erheblich verstärkt. Seine Darstellung ist gegeben durch

$$(59) \quad \log \mathfrak{M} = + 0,044 + 0,332 \log L + 0,0521 (\log L)^2,$$

$$(60) \quad \log L = - 0,150 + 3,901 \log \mathfrak{M} - 1,293 (\log \mathfrak{M})^2.$$

Bei der relativ großen Streuung der Einzelwerte, die aus der Figur zu ersehen ist, und dem wesentlich geringeren Helligkeitsbereich, den diese Darstellung erfaßt, wird man ihr aber gegenüber der von RUSSELL und MOORE und der von KUIPER nur geringes Gewicht beilegen dürfen. Die zur Zeit beste empirische Masse-Leuchtkraft-Beziehung ist daher durch Gl. (57) bzw. (58) gegeben.

#### Literaturverzeichnis.

1. BECKER, W.: Spektralphotometrische Untersuchungen an  $\delta$  Cephei-Sternen IX. Eine empirische Beziehung zwischen den Farbttemperaturen, Strahlungstemperatur und effektiver Temperatur, abgeleitet aus den Amplituden der  $\delta$  Cephei-Sterne und der RR Lyrae-Sterne. *Z. Astrophysik* **19**, 269 (1940) = *Mitt. Astrophysik. Obs. Potsdam* Nr. 3.
2. BETHE, H. A.: Energy production in stars. *Physic. Rev.* **55**, 434 (1939).
3. BRILL, A.: Die Strahlung der Sterne. *Erg. exakt. Naturwiss.* **3**, 1 (1924).
4. CHANDRASEKHAR, S.: An introduction to the study of stellar structure. Chicago 1939.
5. EDDINGTON, A.: The internal constitution of the stars. Cambridge 1926.
6. HERBIG, G. H.: Revised values of the linear dimensions of seven bright stars. *Publ. Astron. Soc. Pacific* **52**, . . . (1940).
7. HOPMANN, J.: Die Verteilung der absoluten Helligkeiten der Sterne von verschiedenem Spektraltypus. *Erg. exakt. Naturwiss.* **18**, 1 (1939).
8. HERTZSPRUNG, E.: Über die optische Stärke der Strahlung des schwarzen Körpers und das minimale Lichtäquivalent. *Z. wiss. Photogr.* **4**, 49 (1906).
9. — Über Doppelsterne mit eben merklicher Bahnbewegung. *Astron. Nachr.* **190**, 113 (1911).
10. KIENLE, H.: Das kontinuierliche Spektrum der Sterne. *Erg. exakt. Naturwiss.* **16**, 437 (1937).
11. — Nullpunkt und Skala der Sterntemperaturen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. physik. Kl., Fachgr. II*, **3**, Nr 17 (1940) = *Mitt. Astrophysik Obs. Potsdam* Nr 6.
12. KOHLSCHÜTTER, A.: Spektroskopische Parallaxenforschung. *Erg. exakt. Naturwiss.* **12**, 1 (1933).
13. KUIPER, G. P.: The magnitude of the sun, the stellar temperature scale and bolometric corrections. *Astrophys. J.* **88**, 429 (1938)
14. — The empirical mass-luminosity relation. *Astrophys. J.* **88**, 472 (1938).
15. LUNDMARK, K.: Luminosities, colours, diameters, densities, masses of the stars. *Handbuch der Astrophysik*, Bd. V/1, S. 210. 1932; Bd. VII, S. 467. 1936.
16. — On the determination of stellar mass values. *Festschrift für ELIS STRÖMGREN*, S. 299. 1940.
17. PANNEKOEK, A.: The theoretical intensities of absorption lines in stellar spectra. *Publ. Astron. Inst. Amsterdam* Nr. 4 (1935).
18. PEASE, F. G.: Interferometer methods in astronomy. *Erg. exakt. Naturwiss.* **10**, 84 (1931).

19. PIKE, S. R.: The physical conditions in new stars. *Monthly Not.* **89**, 539 (1929).
20. PILOWSKI, K.: Die Strahlungstemperaturen für die Hauptreihe des RUSSELL-Diagramms. *Z. Astrophysik* **11**, 265 (1936).
- 20a. — Die Strahlungstemperaturen für die Hauptreihe des RUSSELL-Diagramms auf Grund verschiedener photometrischer Systeme. *Astron. Nachr.* **260**, 113 (1936).
- 20b. — Empirische Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen der Sterne. *Astron. Nachr.* **261**, 17 (1936).
21. RUSSELL, H. N.: A study of visual binary stars. *Publ. astron. Soc. Amer.* **2**, 50 (1911).
22. — R. S. DUGAN, J. Q. STEWART: *Astronomy II*. New York 1926.
23. — and CHARLOTTE E. MOORE: The masses of the stars. *Astrophysical monographs sponsored by the Astrophysical Journal*. Chicago 1940.
24. STRÖMGREN, B.: On the interpretation of the HERTZSPRUNG-RUSSELL-Diagramm. *Z. Astrophysik* **7**, 222 (1933).
25. — Die Theorie des Sterninneren und die Entwicklung der Sterne. *Erg. exakt. Naturwiss.* **16**, 465 (1937).
26. TRÜMLER, R. J.: Observational evidence of a relativity red shift in class O-stars. *Publ. Astron. Soc. Pacific* **47**, 249 (1935).
27. UNSÖLD, A.: *Physik der Sternatmosphären*. Berlin 1938.
28. WALTER, K.: Über das Masse-Leuchtkraft-Gesetz bei Berücksichtigung der Gezeitendeformation der Sterne. *Z. Astrophysik* **15**, 315 (1938).

# Das Trennrohr

(nach CLUSIUS und DICKEL).

Von R. FLEISCHMANN, Heidelberg und H. JENSEN, Hannover.

Mit 21 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
I. Wirkungsweise des Trennrohrs (qualitativ)		121
1. Einleitung		121
2. Thermodiffusion		122
3. Der Thermodiffusionsfaktor $\alpha$		123
4. Prinzip des Trennrohrs		128
II. Theorie des Trennrohrs		132
5. Grundgleichungen		132
6. Transportvorgang		136
7. Profil der Zirkulationsströmung		138
8. Große Temperaturdifferenzen		140
9. Drahtgeheiztes Rohr		141
III. Leistungsfähigkeit des Trennrohrs		144
10. Diskussion der Transportgleichung für das abgeschlossene Rohr		144
11. Einstelldauer		146
12. Wärmeverbrauch		149
13. Kontinuierlich betriebenes Trennrohr		152
IV. Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung		157
14. Transport		157
15. Trennschärfe		162
16. Einstelldauer		164
17. Entnahme und Transport		166
V. Anwendung des Trennrohrs		168
18. Bauart, Technisches		168
19. Verwendung zur Isotopentrennung		170
20. Trennung von Flüssigkeitsgemischen		177
21. Sonstige Anwendungen		178
Literaturverzeichnis		181

## I. Wirkungsweise des Trennrohrs (qualitativ).

1. Einleitung. Im Jahre 1913 entdeckte J. J. THOMPSON mit seiner Parabelmethode, daß das Element Neon ein Gemisch von Atomarten mit verschiedenem Atomgewicht ist, hauptsächlich von  $\text{Ne}^{20}$  und  $\text{Ne}^{22}$ . Inzwischen gelang es auch festzustellen, daß die Mehrzahl aller chemischen Elemente solche Gemische sind, deren Atome bei gleichen chemischen Eigenschaften verschiedenes Atomgewicht besitzen. Seitdem besteht die Aufgabe, solche „isotope“ Atomarten zu trennen. Zwar wurden mehrere grundsätzlich mögliche Verfahren angegeben, durch die

das Mischungsverhältnis von Isotopen in geringem Maß verschoben werden kann. Die einmalige Anwendung dieser Verfahren liefert jedoch stets nur eine so geringe Verschiebung, daß eine genügend häufig wiederholte Anwendung einen fast unvorstellbar großen Aufwand erfordern würde. Zwar gelang es G. HERTZ ein Verfahren zu finden, mit dem durch Ausnützung von Diffusionsvorgängen eine Trennung erzielt werden konnte. Der Betrieb der HERTZschen Pumpen ist aber an sehr niedrige Gasdrucke gebunden und liefert daher nur geringe Substanzmengen. Ein weiteres Verfahren von UREY, bei dem das Verteilungsgleichgewicht zwischen Gasen und Lösungen benutzt wird, eignet sich für mehrere Stoffe, scheint aber auf leichte Elemente beschränkt zu sein und erfordert große Substanzmengen<sup>1</sup>.

Im Juli 1938 erschien nun die erste Mitteilung von CLUSIUS und DICKEL (3), in der von einer neuen überraschend einfachen Vorrichtung berichtet wurde, die in kürzester Zeit ein Neon mit dem Atomgewicht 20,68 geliefert hatte, während das Atomgewicht des gewöhnlichen Ne 20,17 beträgt. Das Verfahren eröffnete bei Vergrößerung der Anordnung die Aussicht auf eine vollständige Isotopentrennung. Es ist anwendbar auf alle gasförmigen Elemente und Verbindungen und auch auf Flüssigkeiten. In der Tat gelang es im Jahr 1939 CLUSIUS und DICKEL, mit einer erweiterten Apparatur  $\text{HCl}^{35}$  und  $\text{HCl}^{37}$  in Mengen von einigen Gramm vollständig zu trennen. An den getrennten Proben wurden von HÖNIGSCHMID und HIRSCHBOLD-WITTNER (22) Atomgewichtsbestimmungen vorgenommen. Bei den reinsten Proben ergab sich für die Cl-Atomgewichte 34,979 und 36,956, d. h. 99,6%iges  $\text{Cl}^{35}$  und 99,4%iges  $\text{Cl}^{37}$ .

In dem vorliegenden Artikel soll in Abschnitt I das Trennrohr anschaulich qualitativ behandelt werden, Abschnitt II gibt eine theoretische Behandlung der Wirkungsweise des Trennrohrs für den linearen und den zylindrischen Fall, Abschnitt III eine Diskussion der theoretischen Formeln, in Abschnitt IV wird Theorie und Erfahrung verglichen und in Abschnitt V eine Zusammenstellung der bisherigen mit Hilfe des Trennrohrs durchgeführten Arbeiten gegeben.

**2. Thermodiffusion.** In den physikalischen Handbüchern pflegt im Anschluß an die Diffusionsvorgänge in Gasen eine bisher wenig beachtete Erscheinung nur kurz behandelt zu werden, die sog. Thermodiffusion.

Die gewöhnliche (mischende) Diffusion bewirkt, daß in einem Gemisch aus zwei Gasen, in dem Konzentrationsunterschiede vorhanden sind, diese Unterschiede mit der Zeit vollkommen abgebaut werden. Als Beispiel denken wir uns einen Kasten, dessen untere Hälfte mit einem schwereren Gas (z. B.  $\text{O}_2$ ) und dessen obere Hälfte mit einem leichteren Gas (z. B.  $\text{N}_2$ ) gefüllt ist (Abb. 1a). Im Endzustand entsteht ein völlig homogenes Gemisch der beiden Gase.

<sup>1</sup> Wegen Übersicht und Vergleich der Verfahren zur Isotopentrennung s. W. WALCHER: Erg. exakt. Naturwiss. 18, 155, (1939).

Die sog. Thermodiffusion hat eine gegenteilige (entmischende) Wirkung. Sie baut in einem homogenen Gemisch verschiedenartiger Gase einen, wenn auch nur geringen, Konzentrationsunterschied auf, allerdings nur dann, wenn in dem Gemisch ein Temperaturunterschied aufrechterhalten wird. Die Verschiebung der relativen Konzentration ist um so größer, je größer der Temperaturunterschied ist und je mehr sich die beiden Komponenten des Gemisches in ihrem *Molekulargewicht* unterscheiden. Außerdem spielt das Kraftgesetz der Wechselwirkung zwischen den Molekülen und der Wirkungsquerschnitt der Moleküle eine wesentliche Rolle. Als Beispiel denken wir uns den Kasten der Abb. 1a mit einem homogenen Gasmisch aus 50%  $N_2$  und 50%  $O_2$  gefüllt. Seine obere Deckplatte werde auf höhere Temperatur gebracht und gleichzeitig die untere auf niedrigere Temperatur (Abb. 1b). Die Erfahrung zeigt, daß dann die Konzentration der Komponente mit dem kleineren Molekulargewicht auf der wärmeren Seite erhöht, auf der kälteren Seite erniedrigt wird. Die sich bei Wandtemperaturen von  $0^\circ$  und  $500^\circ C$  einstellenden Konzentrationen sind in Abb. 1b angegeben. Das läßt sich folgendermaßen verstehen:

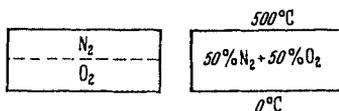


Abb. 1 a.

Abb. 1 b.

Abb. 1 a. Gewöhnliche Diffusion.  
Endzustand gleichmäßige Mischung.

Abb. 1 b. Thermodiffusion.  
Ausgangszustand, gleichmäßige Mischung;  
Endzustand, auf der warmen Seite 50,27%  
 $N_2$  + 49,73%  $O_2$ , auf der kalten Seite  
49,73%  $N_2$  + 50,27%  $O_2$ .

Unter den Verhältnissen der Abb. 1 b fließt infolge der *entmischenden* Thermodiffusion ein  $N_2$ -Strom von unten nach oben, ein  $O_2$ -Strom von oben nach unten. Dadurch wird ein Konzentrationsgefälle aufgerichtet. Infolgedessen fließt aber auch vom Beginn des Entstehens eines solchen Konzentrationsgefälles an und proportional dazu *außerdem* ein gewöhnlicher mischender Diffusionsstrom in entgegengesetzter Richtung. Im Endzustand setzen sich beide Ströme in ein stationäres Gleichgewicht, wobei ein Konzentrationsunterschied  $\Delta c$  an Orten mit dem Temperaturunterschied  $\Delta T$  besteht. Dabei gilt die Gleichung

$$\frac{\Delta c}{c(1-c)} = \alpha \frac{\Delta T}{T} \quad (\text{für } \Delta T \text{ klein gegen } T)$$

oder

$$= \alpha \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{für } \Delta T = T_2 - T_1 \text{ beliebig}).$$

Diese Beziehung entsteht durch Integration der Gl. (3) Ziff. 5 für den Fall  $\mathfrak{J} = 0$ . Man bezeichnet nach CHAPMAN  $D_T = D \cdot k_T$  als Thermodiffusionskoeffizient,  $k_T = c(1-c) \cdot \alpha$  als Thermodiffusionsverhältnis,  $\alpha$  als Thermodiffusionsfaktor. In der Theorie des Trennrohrs spielt  $\alpha$  eine maßgebende Rolle.

**3. Der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$ .** Wie schon erwähnt, hängt die Thermodiffusion außer von den Molekulargewichten auch noch erheblich

von der Art der Wechselwirkungskräfte zwischen den zusammenstoßenden Molekülen ab. Wir müssen daher die Kräfte durch ein geeignetes Modell anzunähern versuchen.

Die einfachste und älteste Annahme ist die absolut starrer glatter elastischer Kugeln. Diese sind abgesehen von der Masse gekennzeichnet durch einen „Durchmesser“ oder Stoßabstand. In einem einheitlichen Gas gibt es nur Moleküle mit einem einzigen Durchmesser  $d_{11}$ . Bei einem Gemisch aus zwei Gasen gibt es einen wechselseitigen Stoßabstand  $d_{12}$  für den Stoß ungleichartiger Moleküle, neben zwei Stoßabständen ( $d_{11}$  und  $d_{22}$ ) für gleichartige Moleküle. Von diesen Abständen lassen sich  $d_{11}$  und  $d_{22}$  aus der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung  $\eta(T)$  des Gases 1 bzw. 2, dagegen  $d_{12}$  aus der Temperaturabhängigkeit des gewöhnlichen wechselseitigen Diffusionskoeffizienten  $D(T)$  ableiten. Bei der Anwendung dieses Modells auf wirkliche Moleküle ergeben sich die Durchmesser etwas temperaturabhängig. Auch braucht für wirkliche Moleküle die Beziehung  $d_{12} = 1/2(d_{11} + d_{22})$  nicht genau zu gelten. Den Thermodiffusionsfaktor für starre elastische Kugeln wollen wir mit  $\alpha_0$  bezeichnen. Für ihn liefert die Theorie

$$(1a) \quad \alpha_0 = 0,89 \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}.$$

$m_1$  und  $m_2$  sind die Molekulargewichte, wobei  $m_1 > m_2$  sein soll. Diese Formel gilt auch für große Massenunterschiede.  $\alpha_0$  wird bei anderen Molekülmodellen als erste Näherung verwendet und wird dann durch einen Korrektionsfaktor  $R_T$  verbessert.

Der Wirklichkeit viel näher als das Modell starrer Kugeln kommt die Annahme, daß sich die Moleküle bei Annäherung mit Kräften gleich  $K \cdot r^{-\nu}$  abstoßen. Anziehungskräfte (VAN DER WAALS-Kräfte) werden nicht angenommen. Der Exponent  $\nu$  für die Wechselwirkungskraft zwischen gleichartigen Molekülen läßt sich wieder aus der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung ableiten, der Exponent  $\nu_{12}$  für die Kraft zwischen verschiedenartigen Molekülen aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten.  $\nu_{12}$  braucht nicht unbedingt zwischen den  $\nu$ -Werten der reinen Komponenten  $\nu_{11}$  und  $\nu_{22}$  zu liegen. Maßgebend ist in erster Linie  $\nu_{12}$ . Statt  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{22}$ ,  $\nu_{12}$  schreiben wir im folgenden einfach  $\nu$ , soweit wir uns auf Isotopengemische beschränken.

CHAPMAN (65) hat auch Formeln angegeben, mit deren Hilfe die  $d_{i,i}$  und  $d_{i,k}$  des Modells der starren Kugeln, die ja einen effektiven Mittelwert darstellen, aus den Konstanten  $\nu$  und  $K$  und aus der Temperatur  $T$  abgeleitet werden können.

Tabelle 1 enthält die Abstoßungsexponenten und Durchmesser für einige Gaspaare. Messungen von  $\alpha$  für sämtliche Mischungen der Edelgase wurden von ATKINS, BASTICK und IBBS (4) ausgeführt und Abstoßungsexponenten daraus abgeleitet. Die  $\nu_{11}$  und  $\nu_{12}$  werden systematisch kleiner, wenn man zu schwereren Edelgasen übergeht.

Tabelle 1. Abstoßungsexponenten und Durchmesser nach CHAPMAN (65).

Gas	$\nu_{11}$	$\nu_{12}$	$d_{11}$	$d_{12}$
H <sub>2</sub>	11,3	} 8,8	2,73 · 10 <sup>-8</sup> cm	} 2,94 · 10 <sup>-8</sup> cm
O <sub>2</sub>	7,6		3,62 · 10 <sup>-8</sup> cm	
N <sub>2</sub>	8,8	} 7,9	3,76 · 10 <sup>-8</sup> cm	} 3,45 · 10 <sup>-8</sup> cm
O <sub>2</sub>	7,6		3,62 · 10 <sup>-8</sup> cm	
H <sub>2</sub>	11,3	} 9,3	2,73 · 10 <sup>-8</sup> cm	} 3,30 · 10 <sup>-8</sup> cm
CO <sub>2</sub>	5,6		4,63 · 10 <sup>-8</sup> cm	
N <sub>2</sub> O	6,2	} 4,6	4,66 · 10 <sup>-8</sup> cm	} 4,30 · 10 <sup>-8</sup> cm
CO <sub>2</sub>	5,6		4,63 · 10 <sup>-8</sup> cm	

Uns interessiert vor allem der *Spezialfall isotoper Moleküle* mit Massenunterschieden, die klein sind gegenüber der Masse selbst. Zwischen sämtlichen vorhandenen Molekülen herrscht dann das gleiche Abstoßungsgesetz. Für diesen Spezialfall gelten die folgenden Ausführungen.

Wegen  $\nu_{11} = \nu_{12}$  kann dann zur Ableitung des Kraftgesetzes die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung  $\eta(T)$  verwendet werden. Wenn sich diese durch  $\eta = aT^n$  darstellen läßt, und das ist eine gute Näherung, so gilt für die Abstoßung das Gesetz  $F = K/r^\nu$ , wobei  $\nu = (2n + 3)/(2n - 1)$  ist. Der Exponent  $n$  und damit  $\nu$  hängt etwas von der Temperatur ab. Das dürfte nicht der Fall sein, wenn das Kraftgesetz der Wirklichkeit genau entsprechen würde (vgl. Tabelle 3).

Wir setzen den Thermodiffusionsfaktor

$$(1b) \quad \alpha = \alpha_0 \cdot R_T,$$

wo  $\alpha_0$  den Wert von (1a) hat und  $R_T$  den Einfluß des geänderten Molekülmodells berücksichtigt. Für Abstoßung proportional  $r^{-\nu}$  ergibt sich aus den allgemeinen Formeln von ENSKOG und CHAPMAN

$$(1c) \quad R_T = \frac{\nu - 5}{\nu - 1} \cdot C(\nu) \cdot \left[ 1 - \gamma(\nu) (c_1 - c_2) \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \right].$$

$C(\nu)$  liegt für die meisten Moleküle zwischen 0,90 und 0,80 und  $\gamma(\nu)$  zwischen 0,05 und 0,20 (vgl. Tabelle 2).  $c_1$  ist die Konzentration der Moleküle mit der Masse  $m_1$ ,  $c_2$  die Konzentration der mit  $m_2$ . Die Temperatur geht nicht ein.

Die in der eckigen Klammer enthaltene Abhängigkeit von der Konzentration ist für unseren Spezialfall unbeträchtlich. Für eine Mischung aus 2 Gasen, für die  $\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} = 0,05$  ist (z. B. Ne<sup>22</sup> und Ne<sup>20</sup>) und für die das Modell starrer Kugeln ( $\nu = \infty$ ) gilt, nimmt die eckige Klammer Werte zwischen 0,986 und 1,014 an. Für weichere Moleküle, wie sie in Wirklichkeit vorliegen, ist die Abweichung von 1 noch kleiner. Für nichtisotope Mischungen wurde eine teilweise beträchtliche Konzentrationsabhängigkeit in vielen Fällen experimentell gefunden [vgl. etwa die Zusammenfassung (54)].

CHAPMAN hat seine Rechnung anscheinend bis zu einer höheren Näherung durchgeführt als JONES und FURRY (46, 47), die  $R_T = \frac{\nu-5}{\nu-1} \cdot C(\nu)$  erhielten. Diese letztere Formel läßt sich annähern durch  $R_T \cong 1,7(1-n)$ .

Das Kraftgesetz hat auch Einfluß auf den Zusammenhang der Diffusionskonstanten  $D$  mit der inneren Reibung  $\eta$  und der Dichte  $\rho$ . Nach JONES (47) schreiben wir

$$(1d) \quad D = \frac{6}{5} f(\nu) \frac{\eta}{\rho}.$$

In Tabelle 2 ist auch  $\frac{6}{5} f(\nu)$  angegeben. Die obige Größe  $C(\nu)$  läßt sich als Funktion von  $f(\nu)$  angeben (47).

Tabelle 2. [Nach JONES (47) und CHAPMAN (65).]

$\nu$	3	5	7	9	11	15	$\infty$
$C(\nu)$	0,807	0,816	0,843	0,864	0,882	0,906	1,0
$\gamma(\nu)$	0,025	0,074	0,12	0,15	0,17	0,20	0,28
$\frac{6}{5} f(\nu)$	1,75	1,55	1,48	1,43	1,40	1,35	1,20

Eine Zusammenstellung der gemessenen Größe  $n$  und der daraus berechneten  $\nu$ ,  $R_T$  und  $\frac{6}{5} \cdot f(\nu)$  für 8 Gase gibt Tabelle 3 nach (47). Eine umfangreichere Tabelle findet sich in (35) und (47).

Tabelle 3.

Gas	$T^\circ K$	$n_{\text{exp.}}$	$\nu$	$R_T$	$\frac{6}{5} \cdot f(\nu)$	Gas	$T^\circ K$	$n_{\text{exp.}}$	$\nu$	$R_T$	$\frac{6}{5} \cdot f(\nu)$					
H <sub>2</sub>	333	0,666	13,0	0,60	1,36	CH <sub>4</sub>	308	0,865	6,55	0,23	1,49					
							348	0,825	7,15	0,30	1,47					
He	333	0,669	12,8	0,59	1,36		498	0,728	9,8	0,48	1,42					
N <sub>2</sub>	333	0,737	9,4	0,46	1,42	CO	347	0,72	10,1	0,49	1,41					
							525	0,63	16,4	0,68	1,32					
O <sub>2</sub>	333	0,775	8,3	0,38	1,45	CO <sub>2</sub>	325	0,92	5,8	0,13	1,52					
							498	0,655	13,9	0,62	1,35	525	0,85	6,7	0,25	1,48
Ne	244	0,668	12,9	0,59	1,36	X	347	0,92	5,75	0,13	1,54					
							333	0,657	13,7	0,62	1,35	425	0,91	5,9	0,15	1,53
							498	0,644	14,9	0,64	1,33	525	0,83	7,0	0,29	1,48
							1030	0,623	17,2	0,69	1,31					

Auf den nächst allgemeineren Fall, der von CHAPMAN behandelt wurde, nämlich isotope Moleküle, aber  $m_1 - m_2$  nicht klein, soll noch kurz eingegangen werden. Er ist z. B. für Gemische aus H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> und von He<sup>3</sup> und He<sup>4</sup> von Bedeutung. Für  $R_T$  oder  $\alpha$  ergibt sich eine stärkere Abhängigkeit von  $c$ . Der Einfluß der Konzentration hängt hier auch noch von  $\nu$  ab. Einen Auszug der eingehenden Tabellen von CHAPMAN (65) für  $\alpha$  gibt Tabelle 4 für  $\nu=7$  und  $\nu=\infty$ .

Tabelle 4.

$\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}$	$\nu=7$			$\nu=\infty$		
	$c_1 = 1$	$c_1 = 0,5$	$c_1 = 0$	$c_1 = 1$	$c_1 = 0,5$	$c_1 = 0$
0,1	0,07	0,07	0,08	0,09	0,09	0,09
0,5	0,32	0,35	0,38	0,34	0,38	0,47
1,0	0,46	0,56	0,72	0,38	0,54	0,88
$m_1 > m_2$						

$c_1$  = Konzentration der schwereren Moleküle.

Schließlich interessiert noch der Sonderfall: Moleküle mit *gleicher Masse* aber verschiedenem Kraftgesetz. Auch dafür ist die Theorie durchgeführt. Für die Mischung  $N_2O-CO_2$  z. B. liegt nach Tabelle 1  $\nu_{12}$  nicht zwischen  $\nu_{11}$  und  $\nu_{22}$  und es ist ein Vorzeichenwechsel von  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Konzentration zu erwarten; dabei treten nach der Theorie Werte für  $\alpha$  in der Größenordnung zwischen  $-0,001$  und  $+0,001$  auf. Bei  $He-D_2$  ergibt sich als Maximalwert von  $\alpha$  etwa  $0,004$ . Versuche darüber sind in Ziff. (21) erwähnt.

GILLESPIE (16, 17) der sich theoretisch mit der Thermodiffusion befaßt hat, schließt aus seinen Formeln, daß die Konzentrationsverschiebung einer binären Mischung durch Hinzumischen eines 3. leichten Gases vergrößert werden kann. Für das Trennrohr dürfte sich dieser Einfluß kaum geltend machen, da leichte Gase sofort an das obere Ende befördert werden. Mit der gleichen Frage haben sich auch WESTHAVER und BREWER (61) befaßt unter Einbeziehung der Rolle, die die Wärmeleitung im Gas spielt.

Die Rechnungen von ENSKOG und CHAPMAN setzen die klassische Mechanik voraus. Wird die von den Molekülen befolgte Quantenstatistik berücksichtigt, so ändert sich nach HELLUND und UEHLING (21) bei gewöhnlichen Drucken und Temperaturen nur wenig. Nur für  $H_2$  und für He ergeben sich Änderungen. Der Hauptunterschied ist, daß der Stoßquerschnitt zwischen gleichartigen und ungleichartigen Molekülen (z. B. Isotopen mit gerader und ungerader Massenzahl) nicht mehr übereinstimmt.

Zum Schluß seien noch die wenigen *experimentellen* Bestimmungen des *Thermodiffusionsfaktors*  $\alpha$  für Isotopenmischungen zusammengestellt. A. O. NIER (26, 52) hat Messungen bei  $C^{12}, ^{13}H_4$  und bei  $Ne^{20}, ^{22}$  durchgeführt. Dazu wurden zwei Kolben von etwa 100 ccm übereinander angeordnet und mit dem natürlichen Isotopengemisch bei nahezu Atmosphärendruck gefüllt. Sie waren durch einen Hahn verbunden. Der obere Kolben wurde auf die höhere Temperatur  $T_2$ , der untere auf die niedrigere Temperatur  $T_1$  gebracht. Die Einstelldauer des Thermodiffusionsgleichgewichts ließ sich abschätzen und wurde abgewartet. Dann wurde bei geeigneter Stellung des Dreiwegehahns der obere Kolben leer gepumpt. Durch weitere Drehung des Hahns wurde das untere

Gefäß mit dem oberen wieder verbunden, so daß sich das einmal angereicherte Gas auf beide Gefäße verteilte. Dieses Verfahren wurde 12mal wiederholt, so daß unter Verlust von 11/12 der ursprünglichen Gasmenge der 12fache Betrag der Thermodiffusionsverschiebung erzielt wurde. Dann wurde die Isotopenzusammensetzung mit einem Massenspektrometer gemessen und daraus  $\alpha$  und  $R_T$  berechnet. Tabelle 5 gibt das Ergebnis. Die Meßgenauigkeit von  $\alpha$  betrug etwa 5%.

Tabelle 5.

Mischung	$T_1$	$T_2$	$\alpha$	$R_T$ exp.
$C^{12,13}H_4$	23° C	300° C	0,0074	0,274
	23	455	0,0080	0,296
$Ne^{20,22}$	-183	-78	0,0165	0,39
	-183	+21	0,0188	0,44
	10	344	0,0302	0,71

Die beträchtliche Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  läßt sich bei dem verwendeten Molekülmodell nur durch eine formelle Temperaturabhängigkeit von  $n$  erfassen, also durch Abweichungen zwischen dem Modell und den wirklichen Eigenschaften des Moleküls. Wird das hier nicht besprochene SUTHERLANDSche Modell verwendet [vgl. JONES (47)], so ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  und bei der Anwendung auf Neon eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen von NIER, wenn man nach BROWN (36) die mittlere Temperatur sinngemäß wählt.

Neuerdings hat JONES (72) für das Modell von LENNARD-JONES  $\alpha$  berechnet. Es ergibt sich eine starke Temperaturabhängigkeit mit einem Vorzeichenwechsel.  $\alpha$  geht danach durch Null bei einer absoluten Temperatur  $T = 1,6 \cdot T_c$ , wo  $T_c$  die kritische Temperatur des Gases ist.

Nachtrag bei der Korrektur: Von IBBS und Mitarbeitern (69a) und von GREW (67a) wurde der Thermodiffusionskoeffizient der Isotopenmischung  $H_2-D_2$  gemessen. Es ergab sich  $\alpha = 0,1728$  und  $R_t = 0,62$  oder 0,61. Für den Abstoßungsexponenten wurde daraus unter Verwendung der genauen Formeln von CHAPMAN  $\nu = 12,6$  abgeleitet.

**4. Prinzip des Trennröhrs.** Alle Untersuchungen über Thermodiffusion wurden im Prinzip mit einer der Abb. 1 entsprechenden Anordnung ausgeführt, deren Besonderheit in der Vermeidung von Konvektionsvorgängen liegt. Im Juli 1938 erschien die erste Mitteilung von CLUSIUS und DICKEL (3) über ihr neues Verfahren, dessen leitender Gedanke darin besteht: „den durch die Temperaturdifferenz hervorgerufenen Wärmestrom unter gleichzeitiger Wirkung der Thermodiffusion zu der Ausbildung einer Konvektionsströmung zu benutzen, die das heiße Gas am kalten im Gegenstrom vorbeiführt, wodurch der Trenneffekt verstärkt wird“. Die Richtung des Wärmestromes und die Richtung des Konvektionsstromes stehen dabei senkrecht aufeinander.

Das Trennverfahren wurde gefunden im Anschluß an Versuche über den Verbrennungsmechanismus aufsteigender Flammen in  $H_2 - O_2$ ,  $D_2 - O_2$  und  $H_2 - D_2 - O_2$ -Gemischen. Über die Entdeckungsgeschichte vgl. (64).

Bevor wir darauf eingehen, soll einiges über die Konvektion gesagt werden.

Wir stellen uns einen schmalen, viereckigen geschlossenen Kasten vor mit parallelen vertikalen Wänden, deren eine geheizt, deren andere gekühlt wird. Er ist im Querschnitt in Abb. 2 dargestellt. Der Kasten sei mit einem einheitlichen Gas gefüllt. Zwischen der warmen und der kalten Wand herrscht ein linearer Temperaturabfall, soweit der Koeffizient der Wärmeleitung als temperaturunabhängig angesehen werden kann. Das nahe der warmen Wand befindliche Gas dehnt sich aus und steigt auf. Ein gleicher Strom von kaltem Gas fließt entlang der kalten Wand nach unten und es ergibt sich eine stationäre Strömung. Die Strömungsgeschwindigkeit wird bestimmt durch  $T_1$ ,  $T_2$  (Temperatur der kalten und der warmen Wand),  $\eta(T)$ , den Koeffizienten der inneren Reibung des Gases, die Dichte  $\rho(T)$  und schließlich durch den Abstand  $\Delta x$  zwischen warmer und kalter Wand.  $\eta$  und  $\rho$  sind dem Temperaturgefälle entsprechend ortsabhängig. Der Gasdruck geht nur über  $\rho$  ein, da  $\eta$  bekanntlich druckunabhängig ist. Der quantitative Zusammenhang ist in Ziff. 7, Gl. (14) hergeleitet.

Denken wir uns jetzt das Gefäß gefüllt mit 2 Gasen von verschiedenem Molekulargewicht, so könnte man zunächst vermuten, daß durch Konvektions- und Diffusionsvorgänge nach kürzester Zeit eine vollständige Durchmischung der beiden Gase auch dann eingetreten sein wird, wenn man die Gase beim Einfüllen nicht ausdrücklich gemischt hat. Die Entdeckung von CLUSIUS (2a) besteht darin, erkannt zu haben, daß eine solche Anordnung ganz im Gegenteil infolge der Existenz des Thermodiffusionseffektes große Konzentrationsunterschiede zwischen oben und unten zu liefern vermag und es wurden von ihm in Zusammenarbeit mit DICKEL die für die Trennung maßgebenden Größen und Abhängigkeiten mit einer für eine erste Untersuchung überraschenden Vollständigkeit geklärt.

Um die Vorgänge im Trennrohr und insbesondere die Entstehung der Konzentrationsdifferenz zwischen oben und unten qualitativ zu verstehen, wollen wir folgende schematische Ersatzvorstellung heranziehen. Wir denken uns den Gasraum schematisch in Kästchen eingeteilt (Abb. 3). Die Konvektion werde durch zyklische Verschiebung um je einen Kastenabstand nach oben und unten wiedergegeben. Das Ausgangsgas sei im Verhältnis 50:50 gemischt. Die Einstellung der Thermodiffusion erfolge

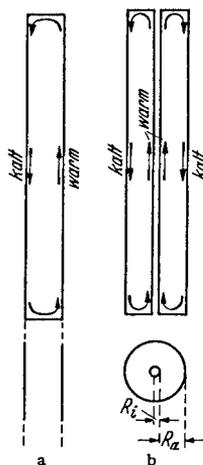


Abb. 2. Anordnung für Thermodiffusion bei gleichzeitiger Konvektion (Wärme- und Konvektionsstrom stehen senkrecht aufeinander), a rechteckiger Kasten, b zylindrische Anordnung.

zwischen je zwei auf gleicher Höhe benachbarten Kästchen und erzeuge jeweils in gleich hoch benachbarten Kästchen eine Konzentration, die um  $\pm 1\%$  vom Mittelwert dieser beiden Kästchen abweicht. In den Abbildungen ist stets nur die Konzentration des *leichten* Anteils angegeben.

Abb. 3 a zeigt die Konzentration in den verschiedenen Kästchen nach Einstellung des Thermodiffusionsgleichgewichtes (*ThD*) aus der Ausgangsfüllung. Als nächster Schritt wird eine schematische Konvektion (*K*)

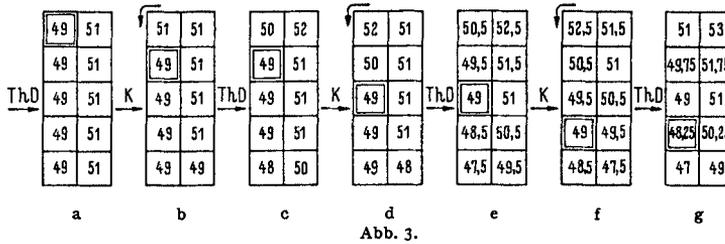


Abb. 3.

Abb. 3. Schematisches Modell für die Ausbildung der Konzentrationsschichtung, Konzentration des leichten Anteils. *ThD* Einstellung des Thermodiffusionsgleichgewichtes, rechts warm, links kalt. *K* Konvektion, d. h. zyklische Verschiebung der Kästchen in Pfeilrichtung. (In Abb. 3 d muß oberhalb 48 rechts 50 stehen statt 51.)

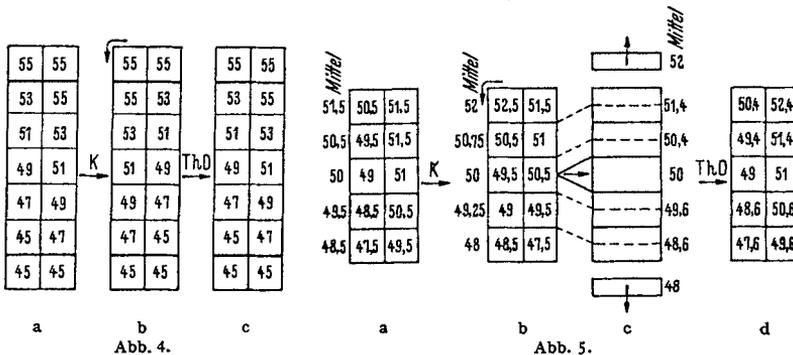


Abb. 4.

Abb. 5.

Abb. 4. Modell für den stationären Gleichgewichtszustand. Oberhalb und unterhalb der starken Linie ist kein Temperaturgefälle angenommen, im Mittelteil rechts warm, links kalt.

Abb. 5. Modell für Betrieb mit kontinuierlicher Entnahme (in Abb. 5 a muß rechts oben 52,5 stehen statt 51,5).

ausgeführt (b). Das Kästchen, das am Anfang ganz oben links war, ist durch doppelte Umrandung gekennzeichnet. Dann denken wir uns ohne Verschiebung der Kästchen das Thermodiffusionsgleichgewicht eingestellt (c) usw. Man sieht, daß sich in Abb. 3 g zwischen oben und unten bereits ein Konzentrationsunterschied von 4% ergeben hat. Bei Fortsetzung wird der Unterschied noch größer. Aus Abb. 3 c erkennt man, daß der Aufbau der Konzentrationssäule von den Enden her erfolgt. Je länger die Säule ist, um so größere Konzentrationsunterschiede sind erreichbar.

Wir wollen uns durch Abb. 4 überzeugen, daß ein stationärer Gleichgewichtszustand möglich ist. Dabei wird auch noch ein kleines Vorratsvolumen auf extreme Konzentrationen gebracht. Abb. 4 a zeigt die Konzentrationsverteilung. Die beiden obersten und untersten Kästchen liegen

außerhalb des Temperaturgefälles. Durch Konvektion entsteht  $b$  und daraus durch Einstellung der Thermodiffusion  $c$ , das mit  $a$  vollkommen übereinstimmt. Die Konzentrationsverteilung ist also stationär. Man kann zur Gewinnung getrennter Gasproben die Einstellung abwarten und dann die im obersten und untersten Teil enthaltenen Gasmengen abziehen.

Man kann das Trennrohr aber auch mit kontinuierlicher Entnahme verwenden ( $2a$ ). Dazu wird die Ausgangsmischung an derjenigen Stelle dem Trennrohr zugeführt, wo diese Mischung auch während des Betriebes herrscht, und gleichzeitig oben und unten entmischtes Gas entnommen. Denken wir uns etwa als Ausgangsverteilung die der Abb. 5a, welche mit Abb. 3e übereinstimmt. Durch Konvektion entsteht daraus 5b (=3f). Nun werde oben und unten die halbe Kastenhöhe entnommen und in der Mitte Ausgangsmischung in einer Kastenhöhe zugeführt. Nach der Thermodiffusionseinstellung entsteht die Verteilung 5d, die ziemlich genau mit 5a übereinstimmt. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß bei größerer Entnahme kleinere Entmischungen auftreten und umgekehrt.

Zum Schluß fragen wir uns noch, welche Größen für das Trennrohr kennzeichnend sind. Es sind einerseits die Trennschärfe im Zustand der EndEinstellung, andererseits der Transport.

Die *Trennschärfe* wird gemessen durch den reziproken Wert derjenigen Länge  $L$ , die erforderlich ist, um die Konzentration oder genauer den Ausdruck  $\frac{c}{1-c}$ , d. h. das Konzentrationsverhältnis beider Komponenten  $\frac{c_1}{c_2}$ , um den Faktor  $e$  zu verändern. Starke Konvektion (weite Rohre) bewirkt großes  $L$  (geringe Trennschärfe), schwache Konvektion kleines  $L$  (große Trennschärfe). Bei sehr schwacher Konvektion (sehr enge Rohre) wird die Trennschärfe aber wieder geringer, weil sich dann die Rückdiffusion längs des Trennrohrs geltend macht<sup>1</sup>.  $L$  besitzt daher einen Minimalwert, der besondere Bedeutung hat<sup>2</sup>.

Der *Transport* ist diejenige Menge der einen Komponente, die in der Richtung der Konvektionsbewegung in der Zeiteinheit befördert wird. Der Transport hat den größten Wert, wenn die Konzentrations-schichtung der Höhe nach noch nicht eingestellt ist (Abb. 3a) (Anfangstransport). Der Transport ist proportional dem Konzentrationsunterschied zwischen kalter und warmer Seite, multipliziert mit der Menge des im umlaufenden Konvektionsstrom je Zeiteinheit auf- und abwärts strömenden Gases. Aus Abb. 3a—d läßt sich das leicht verstehen<sup>3</sup>. Bei kleinen

<sup>1</sup> Die Rückdiffusion ist im schematischen Ersatzmodell (Abb. 3—5) unberücksichtigt geblieben. <sup>2</sup> Vgl. Abschnitt II und III.

<sup>3</sup> Im Fall des schematischen Ersatzmodells ist der Proportionalitätsfaktor = 1, für den Fall einer linearen Trennanordnung wird er 0,53 [vgl. Ziff. 13, Gl. (29)]. Im Unterschied zum Schema der Abb. 3—5 strömt die Gasmasse zur Hauptsache nicht an den Wänden, wo die Konzentrationsunterschiede am größten sind; daher kann nur ein Teil davon, nämlich der Konzentrationsunterschied an den Orten der stärksten Strömung ausgenützt werden.

Konzentrationen wird der Transport unter sonst gleichen Verhältnissen sehr klein, da der Konzentrationsunterschied  $\Delta c$  nach Ziff. 2 proportional  $c$  ist.

Mit Ausbildung der Konzentrationsschichtung nimmt der Transport ab und wird im stationären Endzustand Null (Abb. 4). Bei dem Umlauf der Abb. 4 wandert die in die Kästchen geschriebene Zahl, die eine Konzentration kennzeichnet, in 4 Schritten an ihren Ausgangspunkt zurück.

Die einfachste Ausführungsform einer Trennanordnung besteht aus zwei ineinander gesteckten Metallzylindern (Abb. 2b), deren innerer geheizt und deren äußerer gekühlt wird (2a). Die Anordnung wurde daher von CLUSIUS und DICKEL „Trennröhr“ genannt. Das Gasgemisch befindet sich im Zwischenraum zwischen beiden Zylindern. Diese Ausführungsform kann als „Doppelröhr“ bezeichnet werden. Zur technischen Vereinfachung kann der Durchmesser des inneren Zylinders auf Drahtstärke vermindert werden („drahtgeheiztes Röhr“ oder „Draht-röhr“). Mit dem Trennröhr lassen sich alle Gemische trennen, für die der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha \neq 0$  ist.

## II. Theorie des Trennröhrs.

5. Grundgleichungen. Das CLUSIUS-DICKELSche Verfahren basiert auf einem Phänomen, das ENSKOG (1) und CHAPMAN (2) theoretisch aus der kinetischen Gastheorie vorhersagten (Integration der BOLTZMANNschen Fundamentalgleichung für Transportphänomene in höherer Näherung) und das seither vielfach experimentell bestätigt wurde (54, 26, 52). Wird in einem Gasgemisch ein Temperaturgefälle aufrechterhalten, so tritt eine teilweise Entmischung ein, die leichtere Komponente reichert sich auf der wärmeren, die schwerere Komponente auf der kälteren Seite an. Die quantitativen Beziehungen spezialisieren wir, im Hinblick auf das Problem der Isotopentrennung, sogleich auf den Fall, daß das Gasgemisch aus zwei chemisch gleichen Komponenten mit den Molekulargewichten  $m_1$  und  $m_2$  besteht. Der Molenbruch<sup>1</sup> der leichteren Komponente sei  $c$ , der der schweren Komponente heiße  $c^* = 1 - c$ . Dann lautet der Zusammenhang zwischen dem Temperaturgefälle grad  $T$  und dem Konzentrationsgefälle grad  $c$  nach Einstellung des Gleichgewichts

$$(2) \quad \text{grad } c = c(1 - c) \alpha \frac{\text{grad } T}{T}$$

oder symmetrischer<sup>2</sup>

$$\frac{\text{grad} \left( \frac{c}{c^*} \right)}{\frac{c}{c^*}} = \alpha \frac{\text{grad } T}{T}.$$

<sup>1</sup> Statt Molenbruch = Relativkonzentration schreiben wir im folgenden der Kürze halber einfach Konzentration.

<sup>2</sup> Beide Gleichungen sind identisch.

$T$  ist die absolute Temperatur, der Faktor  $\alpha$  ist der in Ziff. 3 besprochene Thermodiffusionsfaktor. Auf die Herleitung dieser Grundgleichung aus der BOLTZMANNschen Fundamentalgleichung, die in (1) und (2) gegeben wurde und die recht verwickelt und in ihren einzelnen Schritten leider recht unanschaulich ist, soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden<sup>1</sup>, wir wollen sie vielmehr zum Ausgangspunkt unserer Betrachtungen nehmen und hier die von verschiedenen Autoren (14, 15, 18, 29, 30, 33, 34, 46, 70, 71) daraus entwickelten quantitativen Konsequenzen für das CLUSIUS-DICKELSche Trennrohr herleiten und erörtern.

Wenn die Konzentrationsverteilung (2) gestört ist, so fließen Diffusionsströme, die (2) herzustellen streben. Auch diese Ströme sind in den grundlegenden Arbeiten ENSKOGs und CHAPMANs behandelt. Bei irgendeinem Konzentrationsgefälle  $\text{grad } c$  und irgendeinem Temperaturgefälle  $\text{grad } T$  fließen folgende Ströme: I. der „gewöhnliche (vermischende) Diffusionsstrom“ mit der Stromdichte

$$-\varrho D \cdot \text{grad } c,$$

worin  $\varrho$  = Dichte ( $\text{g/cm}^3$ ),  $D$  = Diffusionskonstante ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) und II. der (entmischende) „Thermodiffusionsstrom“ mit der Stromdichte

$$\varrho D \cdot \alpha \cdot c(1-c) \cdot \frac{\text{grad } T}{T},$$

so daß sich die Dichte des gesamten Diffusionsstromes, die wir mit  $\mathfrak{S}$  bezeichnen wollen, als Summe beider Anteile ergibt

$$(3) \quad \mathfrak{S} = -\varrho D \cdot \left\{ \text{grad } c - \alpha \cdot c(1-c) \cdot \frac{\text{grad } T}{T} \right\}.$$

$|\mathfrak{S}|$  ist die Menge des leichten Isotopes (in Gramm), die pro Sekunde die Flächeneinheit in der Richtung von  $\mathfrak{S}$  passiert, wo die Fläche senkrecht zur Richtung von  $\mathfrak{S}$  gedacht ist. Die Stromdichte des schweren Isotops ist natürlich entgegengesetzt gerichtet und von gleichem Betrage. Im Gleichgewicht verschwindet  $\mathfrak{S}$  und so resultiert die Konzentrationsverteilung (2).

Wir betrachten nun die folgende Anordnung. Das Isotopengemisch sei durch zwei ebene Wände begrenzt, die wir auf den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  halten wollen ( $T_2 > T_1$ ). Wir führen die Koordinaten der Abb. 6 ein, d. h. die  $x$ -Richtung senkrecht zu den Wänden, sie ist die Richtung des Temperaturanstiegs ( $\text{grad } T$ ). Die Wände mögen sich bei  $x = \pm \frac{\Delta x}{2}$  befinden. Der Raum zwischen den Wänden sei bei  $z=0$

<sup>1</sup> Eine einfache Dimensionsbetrachtung, die Gl. (1) plausibel machen soll und zugleich eine Aussage über das Vorzeichen von  $\alpha$  und über den Faktor  $\frac{\nu-5}{\nu-1}$  in (1b) enthält, gibt FRANKEL (43). — Wegen allgemeiner thermodynamischen Betrachtungen zu den Gl. (2) und (3) vgl. MEIXNER (74).

und  $z=Z$  abgeschlossen; in der Richtung senkrecht zu  $x$  und  $z$  (senkrecht zur Zeichenebene) habe die Anordnung die Breite  $U$ . Die  $z$ -Richtung nennen wir „vertikal“,  $z=0$  „unten“,  $z=Z$  „oben“. In diesem Gefäß stellt sich zunächst horizontal das Konzentrationsgefälle (2) her. Nunmehr erzeugen wir in der  $z$ -Richtung eine Zirkulationsströmung so, daß durch einen beliebigen horizontalen Querschnitt auf der heißen Seite ebensoviel Gas aufsteigt wie auf der kalten absinkt. Dann ist der Gastransport durch den Querschnitt Null, anders aber der Transport der Isotopenanteile, denn wegen des Konzentrationsgefälles (1) wird ja auf der wärmeren Seite mehr leichtes Isotop nach oben als auf der kälteren Seite nach unten mitgeführt. Die Zirkulation bewirkt also einen ständigen Bruttotransport von leichtem Isotop nach oben (und

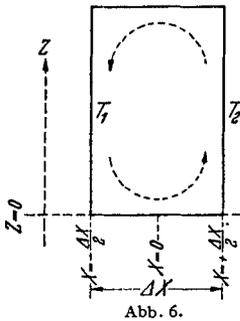


Abb. 6.

entsprechend von schwerem Isotop nach unten), so daß sich ein immer stärker werdendes vertikales Konzentrationsgefälle herstellen muß.

Die Einfachheit der CLUSIUS-DICKELschen Apparatur beruht nun darauf, daß diese Zirkulationsströmung sich ganz von selbst einstellt, infolge der *Thermosyphonwirkung*, welche das Gas im Schwerfeld auf der wärmeren Seite aufsteigen, auf der kälteren Seite absinken läßt. Die beiden Platten kann man sich dabei zu zwei konzentrischen Rohren umgebogen denken (Abb. 2b). Im folgenden wollen wir dabei zu-

nächst annehmen, daß der Abstand  $\Delta x$  zwischen dem inneren (heißen) Rohr und dem äußeren (kälteren) Rohr klein ist gegenüber ihren Radien, dann können wir von der Krümmung ganz absehen und den quantitativen Rechnungen ohne merklichen Fehler die „ebene“ Anordnung der Abb. 6 zugrunde legen. Die „Breite“  $U$  der Apparatur ist dann einfach der mittlere Umfang der Rohre  $U = \pi(R_a + R_i)$ , wenn  $R_a$  den Radius des äußeren Rohres,  $R_i$  den Radius des inneren Rohres angibt.

Wählt man dagegen — wie es aus konstruktiven Gründen vielfach praktisch ist — an Stelle des inneren (heißen) Rohres einfach einen heißen Draht, so daß  $R_i \ll R_a$  wird, so muß man bei den quantitativen Betrachtungen natürlich der Zylindersymmetrie Rechnung tragen (46, 70, 71). Die Rechnungen werden dadurch etwas komplizierter, verlaufen jedoch prinzipiell ebenso wie die unten entwickelten. Bei den Endformeln werden wir jeweils die Änderungen angeben, die in diesem Falle anzubringen sind.

Das durch die Zirkulationsströmung erzeugte vertikale Konzentrationsgefälle kann nun natürlich nicht beliebig anwachsen, sondern schließlich wird es durch zwei unvermeidliche im entgegengesetzten Sinne wirkende Effekte begrenzt. Der erste ist der Rückdiffusionsstrom in vertikaler Richtung, der mit zunehmendem Konzentrationsgefälle immer stärker wird, und dem nach oben gerichteten Transport schließlich

die Waage hält. Da letzterer größer wird, wenn die Zirkulation rascher verläuft, so möchte man, um die Rückdiffusion möglichst unschädlich zu machen, eine möglichst schnelle Zirkulationsströmung erzeugen. Diese ist jedoch wieder ungünstig wegen des zweiten Effektes. Er beruht darauf, daß, sobald ein vertikales Konzentrationsgefälle besteht, die horizontale Verteilung (2) infolge der Zirkulation nicht zustande kommt, sondern sich nur zu einem geringeren Bruchteil einstellt. Denn nun wird ja durch die Aufwärtsbewegung auf der wärmeren Seite an leichterem Isotop ärmeres Gas nach oben mitgeführt, umgekehrt auf der kälteren Seite reicheres Gas nach unten. Soll sich trotz der Zirkulation ein horizontales Konzentrationsgefälle aufrechterhalten, so muß nun ein horizontaler Diffusionsstrom von der kälteren zur wärmeren Seite fließen, der diese Störung wieder wett macht. In diesem Fall ist dann aber die horizontale Verteilung nicht mehr durch (2) bestimmt, sondern durch (3). Wenn wir die  $x$ -Komponente dieser Gleichung nach  $\partial c/\partial x$  auflösen, so erhalten wir an Stelle von (2)

$$(3a) \quad \frac{\partial c}{\partial x} = c(1-c) \frac{\alpha}{T} \frac{dT}{dx} - \frac{\mathfrak{J}_x}{\rho D}.$$

$\mathfrak{J}_x$  ist der horizontale Diffusionsstrom. Er verkleinert also das horizontale Gefälle und damit den Bruttotransport. Nun wird, wie gesagt,  $\mathfrak{J}_x$  um so größer sein müssen, je stärker das vertikale Gefälle wird und je schneller die Zirkulation fließt. Eine zu rasche Zirkulation wirkt sich also ungünstig aus. Es gibt nun eine optimale Zirkulationsgeschwindigkeit, bei der beide Störeffekte möglichst gering werden.

Die in den Arbeiten (14, 15, 29, 30, 33, 34, 46, 70, 71) entwickelte „Theorie des CLUSIUS-Rohres“ stellt die quantitative Erfassung der hier skizzierten Prozesse dar, zu der wir jetzt übergehen wollen.

Wir lehnen uns dabei in der Methodik an die Arbeiten der amerikanischen Autoren an, werden uns jedoch zunächst der Einfachheit halber auf den Fall kleiner Temperaturdifferenzen beschränken, so daß wir die Veränderlichkeit der Wärmeleitung, des Diffusionskoeffizienten und der Viskosität mit der Temperatur außer acht lassen können. In (15) sind diese Einflüsse streng berücksichtigt, wir kommen darauf unten bei den Gl. (17) und (18) zurück.

Die Zirkulationsgeschwindigkeit, die außer an den Rohrenden in der  $z$ -Richtung verläuft, nennen wir  $v = v \mathfrak{z}_0$ , ( $\mathfrak{z}_0$  = Einheitsvektor in der positiven  $z$ -Richtung, d. h. nach oben),  $v$  hängt allein von  $x$ , nicht von  $z$  ab. Die Bedingung, daß die Zirkulation keinen Gastransport in der  $z$ -Richtung verursacht, lautet dann

$$(4) \quad \begin{aligned} & +\frac{dx}{2} & & +\frac{dx}{2} \\ & \int \rho v dx \cong \rho \int v dx = 0, \\ & -\frac{dx}{2} & & -\frac{dx}{2} \end{aligned}$$

wobei wir, bei kleinen Temperaturdifferenzen,  $\rho$  vor das Integralzeichen ziehen können, da es ja wenig variiert,  $v$  dagegen zwischen  $-\frac{\Delta x}{2}$  und  $+\frac{\Delta x}{2}$  das Vorzeichen wechselt; — der hierdurch begangene Fehler wird sehr klein, wenn wir dasselbe systematisch auch unten bei der Berechnung des Isotopentransports machen [Gl. (6) u. folgende].

Die Dichte des Stromes an leichtem Isotop, die wir  $\mathfrak{S}$  nennen wollen, setzt sich nun zusammen aus dem Diffusionsstrom  $\mathfrak{J}$  [Gl. (3)] und der durch die Konvektion verursachten Strömung  $c\rho \cdot v$ , so daß wir erhalten

$$(5) \quad \mathfrak{S} = c\rho v + \mathfrak{J}.$$

**6. Transportvorgang.** Den Bruttotransport an leichtem Isotop durch einen beliebigen horizontalen Querschnitt nach oben (bzw. von schwerem Isotop nach unten) wollen wir  $\tau$  nennen (Menge des Isotops in Gramm pro Sekunde) und für eine beliebige Phase des Trennprozesses berechnen. Er ergibt sich aus der Integration der  $z$ -Komponente von  $\mathfrak{S}$  über den Querschnitt

$$(6) \quad \tau = \int_{-\frac{\Delta x}{2}}^{+\frac{\Delta x}{2}} \mathfrak{S}_z \cdot U dx = U \cdot \left\{ \rho \int_{-\frac{\Delta x}{2}}^{+\frac{\Delta x}{2}} c v dx - \rho D \int_{-\frac{\Delta x}{2}}^{+\frac{\Delta x}{2}} \frac{\partial c}{\partial z} dx \right\}.$$

Der letzte Term ist der abwärts gerichtete Rückdiffusionsstrom, der einsetzt, sobald ein vertikales Konzentrationsgefälle entstanden ist. Wir können darin auch  $\partial c/\partial z$  vor das Integralzeichen ziehen und schreiben  $\Delta x \cdot \frac{dc}{dz}$ , wobei wir im folgenden mit  $\frac{dc}{dz}$  das über den Querschnitt gemittelte vertikale Gefälle meinen. In dem ersten Integral führen wir mittels partieller Integration explizit das horizontale Gefälle (3a) ein. Dazu bilden wir eine Hilfsfunktion<sup>1</sup>:

$$(7) \quad \Phi(x) = \int_x^{\frac{\Delta x}{2}} v dx; \quad \text{mit } \Phi(x) = 0 \text{ bei } x = \pm \frac{\Delta x}{2},$$

das Verschwinden von  $\Phi$  an den Rändern (Rohrwänden) folgt aus (4). Die partielle Integration von (6) liefert dann (die auftretenden Randwerte verschwinden):

$$(8) \quad \frac{\tau}{\rho \cdot U} = \int_{-\frac{\Delta x}{2}}^{+\frac{\Delta x}{2}} \frac{\partial c}{\partial x} \Phi dx - D \frac{dc}{dz} \Delta x,$$

<sup>1</sup> Wir haben darin die Variable  $x$  als untere Grenze des Integrals gewählt, damit  $\Phi$  positiv wird.

worin wir schließlich  $\partial c/\partial x$  aus (3 a) einsetzen können. Dabei können wir wieder  $c(1-c)$  über den Querschnitt mitteln, ebenfalls  $T$  vor das Integralzeichen ziehen, und für  $dT/dx$  ein lineares Gefälle annehmen, es also durch  $\Delta T/\Delta x$  ersetzen. So erhalten wir

$$(8a) \quad \frac{\tau}{\varrho U} = c(1-c) \frac{\alpha}{T} \frac{\Delta T}{\Delta x} \int_{-\frac{\Delta x}{2}}^{+\frac{\Delta x}{2}} \Phi dx - \frac{1}{\varrho D} \int_{-\frac{\Delta x}{2}}^{+\frac{\Delta x}{2}} \mathfrak{S}_x \Phi dx - D \frac{dc}{dz} \Delta x.$$

Mit den beiden letzten Termen haben wir die beiden oben besprochenen Störeffekte erfaßt. Es bleibt jetzt nur noch die Bestimmung von  $\mathfrak{S}_x$  durch Zirkulationsgeschwindigkeit und vertikales Konzentrationsgefälle nachzuholen. Dazu machen wir die Voraussetzung, daß das Trennrohr stationär arbeiten soll, d. h. daß die Konzentrationsverteilung im Rohr sich nicht oder nur sehr langsam ändert. Wegen  $\varrho \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div } \mathfrak{S}$  können wir letzteres also Null setzen ( $t = \text{Zeit}$ ):

$$(9) \quad \text{div } \mathfrak{S} = \frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{S}_z}{\partial z} = 0.$$

Die Voraussetzung der Stationarität ist streng erfüllt, wenn wir den Endzustand in einem abgeschlossenen Rohr ins Auge fassen, wo sich das größtmögliche Konzentrationsgefälle schon eingespielt hat und  $\tau$  zu Null geworden ist. Ebenfalls dann, wenn wir durch kontinuierliche Abnahme des am leichten Isotop angereicherten bzw. verarmten Gases an den Rohrenden und entsprechende Zufuhr von ungetrenntem Gas einen bestimmten Wert von  $\tau$  und damit eine feste Konzentrationsverteilung aufrechterhalten. Aber auch bei einem hinreichend langen geschlossenen Rohr oder bei Anbringung von Vorratsbehältern an den Rohrenden verläuft die Konzentrationsänderung sehr langsam. Das Verschwinden von  $\text{div } \mathfrak{S}$  bedeutet dann, daß  $d\mathfrak{S}_x/dx$  und  $d\mathfrak{S}_z/dz$  einzeln ihrem Betrag nach groß sind gegen ihre Summe, in der sie sich praktisch kompensieren. Das Verschwinden von  $\text{div } \mathfrak{S}$  bedeutet natürlich zugleich, daß  $\tau$  längs des ganzen Rohres konstant, d. h. von  $z$  unabhängig ist. Eine genaue Erörterung der Stationaritätsvoraussetzung findet sich in (33, 34).

Setzen wir nunmehr (5) und (3) in (9) ein, so erhalten wir

$$(10) \quad \frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{S}_z}{\partial z} = -\frac{\partial \mathfrak{S}_z}{\partial z} = -\varrho v \frac{\partial c}{\partial z} + \varrho D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}.$$

Den letzten Term, d. h. die Divergenz des Rückdiffusionsstromes, können wir in (10) vernachlässigen<sup>1</sup>, da ja  $\mathfrak{S}_z$  in (8a) nur als Korrektionsterm auftritt, und das Mitnehmen von  $\partial^2 c/\partial z^2$  deshalb nur einen Beitrag höherer Ordnung in  $\alpha \frac{\Delta T}{T}$  liefern würde; wir werden das unten bei Gl. (21\*) näher

<sup>1</sup> Dagegen natürlich *nicht* den Beitrag des Rückdiffusionsstromes selbst, d. h. das letzte Glied in den Gl. (6), (8) und (8a).

begründen. Dann können wir (10) sofort integrieren und erhalten

$$(10a) \quad \mathfrak{S}_x(x) = - \int \varrho v \frac{\partial c}{\partial z} dx + \text{const};$$

$\varrho$  und  $\partial c / \partial z$  ziehen wir wieder vor das Integralzeichen, und die Integrationskonstante bestimmen wir so, daß  $\mathfrak{S}_x$  an den Rohrwänden, d. h. bei  $x = \pm \frac{\Delta x}{2}$  verschwindet. Der Vergleich mit (7) liefert dann

$$(11) \quad \mathfrak{S}_x(x) = \varrho \frac{dc}{dz} \Phi(x).$$

Dieses in (8a) eingesetzt gibt dann schließlich für den Transport

$$(12) \quad \frac{\tau}{\varrho \cdot U} = c(1-c) \frac{\alpha}{T} \frac{\Delta T}{\Delta x} \int_{-\frac{\Delta x}{2}}^{+\frac{\Delta x}{2}} \Phi dx - \frac{dc}{dz} \left[ \frac{1}{D} \int_{-\frac{\Delta x}{2}}^{+\frac{\Delta x}{2}} \Phi^2 dx + D \Delta x \right].$$

Es bleiben somit nur noch die Integrale über  $\Phi$ , d. h., im Hinblick auf (7), über das Geschwindigkeitsprofil auszuwerten. Dazu müssen wir noch kurz die hydrodynamischen Strömungsverhältnisse im Trennrohr betrachten.

**7. Profil der Zirkulationsströmung.** Wir beschränken uns zunächst wieder auf den Fall  $\Delta x \ll R$  („ebenes Problem“) und kleiner Temperaturdifferenzen, so daß wir das Temperaturgefälle als linear und die Viskosität  $\eta$  als konstant ansehen können. Mit  $\mathfrak{z}_0$  bezeichnen wir wieder den Einheitsvektor in der  $z$ -Richtung (vertikal nach oben) und mit  $\mathfrak{x}_0$  den Einheitsvektor in der  $x$ -Richtung (Richtung des Temperaturanstiegs).  $v = v \mathfrak{z}_0$  hängt nur von  $x$  ab. Dann ist die Viskositätskraft pro Volumeneinheit<sup>1</sup>  $\eta \frac{d^2 v}{dx^2}$ . Die Gesamtkraft  $\mathfrak{K}$  auf die Volumeneinheit des Gases verschwindet in der stationären Strömung, also

$$(13) \quad \mathfrak{K} = -g \cdot \varrho \cdot \mathfrak{z}_0 + \mathfrak{z}_0 \cdot \eta \frac{d^2 v}{dx^2} - \text{grad } p = 0.$$

<sup>1</sup> Dieser Ausdruck ergibt sich folgendermaßen: Nach der Definition der Viskositätskonstanten übt die innere Reibung auf ein Flächenelement  $\delta F$ , das senkrecht zur  $x$ -Richtung steht, die Kraft  $\delta F \cdot \eta \frac{dv}{dx}$  aus; auf ein Volumenelement, das durch zwei parallele  $\delta F$  im Abstand  $\delta x$  begrenzt wird, wirkt demgemäß der Unterschied von  $\delta F \cdot \eta \frac{dv}{dx}$  an den beiden Begrenzungsflächen, also  $\delta x \cdot \delta F \cdot \eta \frac{d^2 v}{dx^2}$ . Der Inhalt des Volumenelements ist aber  $\delta x \cdot \delta F$ , also ergibt sich als Kraft pro Volumeneinheit  $\eta \frac{d^2 v}{dx^2}$ . Ist  $\eta$  selbst von  $x$  abhängig (was für den Fall großer Temperaturunterschiede wichtig ist), so erhält man statt dessen  $\frac{d}{dx} \left( \eta \frac{dv}{dx} \right)$ .

mit  $g =$  Schwerebeschleunigung. Bei skalarer Multiplikation mit  $x_0$  folgt zunächst

$$(13a) \quad (x_0 \text{ grad } \phi) = \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0; \text{ also auch } \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) = 0.$$

Skalare Multiplikation mit  $z_0$  liefert

$$(13b) \quad (z_0 \text{ grad } \phi) = \frac{\partial \phi}{\partial z} = -\rho g + \eta \frac{d^2 v}{dx^2},$$

und nochmalige Differentiation nach  $x$  liefert mit Rücksicht auf (13a)

$$(13c) \quad \eta \frac{d^3 v}{dx^3} = g \frac{\partial \rho}{\partial x} = g \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{dT}{dx} = -g \frac{\rho}{T} \frac{\Delta T}{\Delta x}.$$

Darin können wir  $\rho$  und  $T$  auf der rechten Seite konstant setzen;  $v$  ist danach ein Polynom 3. Grades. Die Lösung von (13c), die die Bedingung (4) erfüllt und außerdem an den Rohrwänden (d. h. bei  $x = \pm \frac{\Delta x}{2}$ ) verschwindet, ist, wie man leicht durch Differenzieren verifiziert

$$(14) \quad v = \frac{(\Delta x)^2}{48} \frac{g \cdot \rho}{\eta} \frac{\Delta T}{T} \cdot \left\{ \frac{x}{\frac{\Delta x}{2}} - \left( \frac{x}{\frac{\Delta x}{2}} \right)^3 \right\}.$$

Die Extremwerte von  $v$  liegen bei  $x = \pm \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\Delta x}{2}$  und haben dort den Wert

$$(14a) \quad v_{\text{extr.}} = \pm \frac{(\Delta x)^2}{72 \sqrt{3}} \cdot \frac{g \rho}{\eta} \frac{\Delta T}{T}; \quad \sqrt{3} \cdot 72 \cong 125,$$

$\Phi(x)$  berechnet sich durch Integration zu

$$(15) \quad \Phi = \frac{(\Delta x)^3}{384} \cdot \frac{g \rho}{\eta} \cdot \frac{\Delta T}{T} \cdot \left\{ 1 - \left( \frac{x}{\frac{\Delta x}{2}} \right)^2 \right\}^2,$$

und daraus schließlich die Integrale

$$(16) \quad \int \Phi dx = \frac{(\Delta x)^4}{720} \frac{g \rho}{\eta} \frac{\Delta T}{T} \quad \text{und} \quad \int \Phi^2 dx = \frac{(\Delta x)^7}{362880} \left( \frac{g \rho}{\eta} \frac{\Delta T}{T} \right)^2.$$

Um die Gl. (12) bequem schreiben und diskutieren zu können, führen wir noch einige Abkürzungen ein, deren physikalisch-anschauliche Bedeutung wir hernach im einzelnen besprechen werden.

$\Delta x$  fassen wir mit der Diffusionskonstanten und den hydrodynamischen Bestimmungsstücken  $\eta$ ,  $\rho$ ,  $g$ ,  $\Delta T/T$  zu einem dimensionslosen Parameter zusammen

$$(17a) \quad \xi = \frac{\Delta x}{7,52 \sqrt[3]{\frac{\eta D}{\rho g} \frac{T}{\Delta T}}},$$

und mit der Abkürzung

$$(17b) \quad \tau_0 = 0,59 \cdot \rho D \cdot \alpha \frac{\Delta T}{T} \cdot U \cdot \xi^3$$

und der weiteren Abkürzung

$$(17c) \quad L = \frac{6,3 \cdot \sqrt[3]{\frac{\eta D}{\rho g} \cdot \frac{T}{\Delta T}}}{\alpha \frac{\Delta T}{T}} \left\{ \xi^4 + \frac{2}{\xi^2} \right\}$$

erhält man aus (12) durch Einsetzen von (16) nach leichter Umformung die Transportgleichung

$$(18) \quad \tau = \tau_0 \cdot \left\{ c(1-c) - L \frac{dc}{dx} \right\}.$$

**8. Große Temperaturdifferenzen.** Der Fall, daß  $\Delta T$  so groß ist, daß die Veränderlichkeit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , der Viskosität  $\eta$  usw. nicht mehr vernachlässigt werden kann, wurde in (15) exakt behandelt. Die Rechnungen lassen sich in diesem Fall fast genau wie oben durchführen, wenn man durchgängig  $T$  an Stelle von  $x$  als unabhängige Variable einführt. Diese Transformation erhält man aus der Überlegung, daß der Wärmestrom  $q = \lambda \frac{dT}{dx} = \text{const}$  (d. h. von  $x$  bzw.  $T$  unabhängig) ist. Integriert man diese Gleichung

$$q \cdot \Delta x = \int_{T_1}^{T_2} \lambda dT = \bar{\lambda} \cdot \Delta T,$$

worin  $\bar{\lambda}$  die mittlere Wärmeleitfähigkeit ist, so kann man den Wärmestrom eliminieren, und erhält

$$(19) \quad dx = \frac{\Delta x}{\Delta T} \frac{\lambda}{\bar{\lambda}} dT.$$

Diese Substitution führt man durchgängig ein. Besonders einfach wird die Rechnung, wenn man  $\lambda$  und  $\eta$  als proportional zur Temperatur annimmt, was in einem weiten Temperaturbereich im allgemeinen eine gute Näherung ist. Die temperaturabhängigen Größen treten nämlich bei der Substitution (19) in Kombinationen wie  $\rho\lambda$ ,  $\rho D/\eta$ ,  $\eta/T$  usw. auf, die in diesem Falle alle konstant sind. Die obigen Rechnungen lassen sich dann fast wörtlich übertragen, z. B. ergibt sich das Geschwindigkeitsprofil ebenso symmetrisch um  $T = \bar{T}$  wie in (14) um  $x=0$ , man erhält es, wenn man  $\frac{x}{\Delta x}$  in (14) ersetzt durch  $\frac{T - \bar{T}}{\Delta T}$ . Und schließlich ergibt sich die

*Transportgleichung (18) fast ganz unverändert, man muß nur in (17a—c) für  $\rho$ ,  $D$ ,  $\eta$  und  $T$  ihren Wert bei der mittleren Temperatur einsetzen.* Es sind nur zwei ganz geringfügige Änderungen vorzunehmen. Im Rückdiffusionsglied tritt der Mittelwert von  $D$ , an Stelle seines Wertes bei der mittleren Temperatur, auf, und da bei der Annahme  $\eta \sim T$  aus  $\rho D/\eta = \text{const}$  folgt, daß  $D \sim T^2$  ist, so muß bei der Umformung, die von (8) zu (18) führt, der Nenner von (17a) und der Zähler von (17c) mit  $\sqrt[3]{T^2/\bar{T}^2}$  multipliziert werden, was jedoch für alle in Frage kommenden

Temperaturintervalle nahezu 1 ist. Weiter darf im ersten Integral in (8a) das  $T$  im Nenner nicht vor das Integralzeichen gezogen werden und das hat zur Folge, daß in (17b) und (17c) der Faktor  $\alpha \cdot \frac{\Delta T}{T}$  noch mit einem temperaturabhängigen Faktor zu multiplizieren ist, der aber ebenfalls für alle in Frage kommenden Temperaturintervalle nur um ganz wenige Prozent von 1 verschieden ist. Diese Korrektur würde noch geringer, wenn die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  berücksichtigt würde.

*Man darf also die Gl. (17—18) ganz unbedenklich auch für große Temperaturintervalle benutzen.* Beachtlich ist, daß auch dann in (17b und c)  $\alpha \cdot \frac{\Delta T}{T}$  auftritt und nicht, wie man zunächst auf Grund von (1) vermuten möchte,  $\alpha \cdot \ln(T_2/T_1)$ .

Für andere Temperaturabhängigkeiten von  $\eta$ ,  $D$  usw. werden die Rechnungen komplizierter und im allgemeinen nur numerisch durchführbar. Für den Fall  $\eta \sim \sqrt{T}$  (absolut starre Kugeln), der in (15) exakt behandelt wurde, sei auf die Originalarbeit verwiesen.

**9. Drahtgeheiztes Rohr.** (Innerer Radius  $R_i$ ; klein gegen äußeren Rohrradius  $R_a$ .) Rechnungen für diesen Fall, bei dem die Zylindersymmetrie des Problems berücksichtigt werden muß, wurden in (46, 70 und 71) angegeben. Die Berechnung des Transportes läßt sich auch hier im Prinzip wie beim eben entwickelten Fall durchführen, nur wird sie dadurch komplizierter, daß der Temperaturabfall nicht mehr linear verläuft und auch die hydrodynamischen und Diffusionsströme weniger symmetrisch sind. In (46) wurden spezielle numerische Ergebnisse angegeben, in (70 und 71) unter Beschränkung auf kleine Temperaturdifferenzen allgemeine Formeln hergeleitet. Diese lassen sich praktisch exakt gewinnen für den Fall, wo  $R_i/R_a \ll 1$  ist und quadratische Glieder in  $R_i/R_a$  neben 1 zu vernachlässigen sind. Das Zwischengebiet läßt sich dann interpolieren, da der andere Grenzfall  $\frac{(R_a - R_i)}{R_a} \ll 1$  oben exakt gelöst wurde.

Zunächst beschränken wir uns wie in (14) auf kleine  $\Delta T$ , so daß wieder  $\lambda$  (Wärmeleitfähigkeit),  $D$  und  $\eta$  als Konstante zu behandeln sind.

Den Temperaturverlauf erhält man aus der Bedingung, daß der Wärmestrom  $q = 2\pi r \cdot \lambda \frac{dT}{dr}$  konstant sein muß, integriert man diese Gleichung und eliminiert  $q$ , so folgt

$$(20) \quad \frac{T - T_a}{\Delta T} = \frac{\ln \frac{R_a}{r}}{\ln \frac{R_a}{R_i}} \quad \text{oder} \quad T = T_a + \Delta T \cdot \frac{\ln \frac{R_a}{r}}{\ln \frac{R_a}{R_i}};$$

für  $R_a/R_i = 20$  ist der Verlauf in Abb. 7, Kurve IV wiedergegeben.

Die Berechnung des Geschwindigkeitsprofils erfolgt wieder aus Gl. (13)<sup>1</sup>. Die Formeln sind ziemlich kompliziert, für  $R_a/R_i = 20$  ist das Profil in Abb. 7 graphisch aufgetragen und mit dem Profil des ebenen Falls verglichen. Abszisse ist der Abstand von der Symmetrieachse (Drahtmitte) mit dem äußeren Rohrradius als Einheit; Ordinate (willkürliche Einheiten): in Kurve I die Geschwindigkeit  $v$ , in Kurve II das Produkt<sup>2</sup>  $r \cdot v$ . Wie der Vergleich mit der Kurve III (Strömungsprofil im ebenen Fall) zeigt, ist  $r \cdot v$  noch nicht sehr verschieden von der Strömung

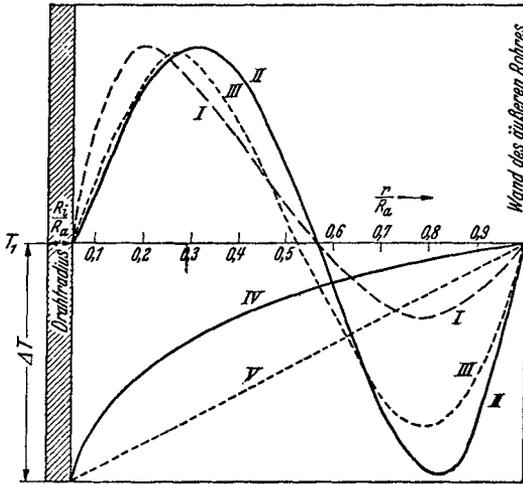


Abb. 7. Profil der Zirkulationsströmung und Temperaturverlauf im zylindersymmetrischen Fall ( $R_i : R_a = 1 : 20$ ). Abszisse: Abstand von der Symmetrieachse (Drahtmitte) mit dem Radius des äußeren Rohres als Einheit. Ordinate (willkürliche Einheiten) für: Kurve I: Strömungsgeschwindigkeit  $v$ ; Kurve II:  $r \cdot v$ ; Kurve III (zum Vergleich): symmetrisches Strömungsprofil  $v$  im ebenen Fall. Ordinate nach unten für Kurve IV: Temperaturverlauf und zum Vergleich Kurve V linearer Temperaturabfall.

im ebenen Fall. Erst bei sehr viel größeren Werten von  $R_a/R_i$  wird die Strömung merklich unsymmetrisch und die Umkehrstelle von  $v$  rückt weiter gegen das äußere Rohr zu. Die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda$  und  $\eta$  läßt sich nur schwer in einer expliziten Formel berücksichtigen, man überlegt sich aber leicht qualitativ, daß dann der Temperaturabfall weniger stark durchgebogen ist und die Nullstelle der Geschwindigkeit weiter nach außen rückt.

Die Formel für den Transport am leichten Isotop läßt sich wiederum auf die Form der Gl. (18) bringen,  $\Delta x$  bedeutet wie-

der den Abstand zwischen innerem und äußerem Rohr,  $\Delta x = R_a - R_i$ , nur sind die Zahlfaktoren in den Ausdrücken (17a—c) noch mit Faktoren zu multiplizieren, die vom Radienverhältnis abhängen. Der Faktor 7,52 im Nenner von (17a) ist zu multiplizieren mit

$$(20a) \quad 0,74 \left(1 - \frac{R_i}{R_a}\right)^3 \sqrt{\ln \frac{R_a}{R_i}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\left(\ln \frac{R_a}{R_i}\right) - 1}{\left(\ln \frac{R_a}{R_i}\right) - 1,88}}$$

<sup>1</sup> Die Kraftwirkung der inneren Reibung auf die Volumeneinheit lautet in diesem zylindersymmetrischen Fall:  $\eta \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dv}{dr} \right)$ , wie man sich ganz analog zur Fußnote bei Gl. (13) überlegt.

<sup>2</sup> Zwischen  $r$  und  $r + dr$  strömt die Gasmenge  $dr \cdot 2 \pi r \cdot v \cdot \rho$  hindurch,  $r \cdot v$  ist also die Größe, die mit  $v$  im ebenen Fall zu vergleichen ist.

In (17b) bedeutet  $U$  wiederum den mittleren Rohrumfang,  $U = \pi(R_a + R_i)$ , und der Faktor 0,59 ist zu multiplizieren mit

$$(20b) \quad \frac{22,7}{\ln \frac{R_a}{R_i}} \frac{\left(\ln \frac{R_a}{R_i}\right) - 2}{\left(\ln \frac{R_a}{R_i}\right) - 1,88} \left(1 - \frac{R_i}{R_a}\right)$$

und schließlich ist der Faktor 6,3 in (17c) zu multiplizieren mit

$$(20c) \quad 0,33 \left(\ln \frac{R_a}{R_i}\right)^{4/3} \frac{\left(\ln \frac{R_a}{R_i}\right) - 1,88}{\left(\ln \frac{R_a}{R_i}\right) - 2} \sqrt[3]{\frac{\left(\ln \frac{R_a}{R_i}\right) - 1}{\left(\ln \frac{R_a}{R_i}\right) - 1,88}}$$

Ihrer Herleitung nach sind die Faktoren (20 a) bis (20c) nur richtig im Falle  $R_a/R_i \gg 1$ , für kleinere Radienverhältnisse müssen sie interpoliert werden, das ist in Abb. 8 geschehen.

Die Rechnungen (71) und ihre hier mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich nur auf kleine Temperaturdifferenzen. Leider lassen sie sich nicht so einfach wie im ebenen Fall auf große  $\Delta T$  erweitern, sondern eine exakte Behandlung erfordert mühsame numerische Rechnungen (46). Prinzipiell werden jedoch auch dann die Formeln (18) und (17a—c) mit den Ergänzungen (20 a—c) richtig bleiben; es ist nur die Frage, bei welcher Temperatur die Werte die temperaturabhängigen Größen zu nehmen sind. Man wird vermutlich ungefähr das Richtige treffen, wenn man die Temperatur  $\bar{T}$  nimmt, die zur Umkehrstelle von  $v$  gehört. Bei  $R_a/R_i = 20$  ergibt die Abb. 7 dafür den Wert  $\bar{T} = T_a + 0,18 \Delta T$ , an Stelle von  $\bar{T} = T_a + 0,5 \Delta T$  im ebenen Fall. Für andere Radienverhältnisse läßt  $\bar{T}$  sich wie folgt abschätzen:

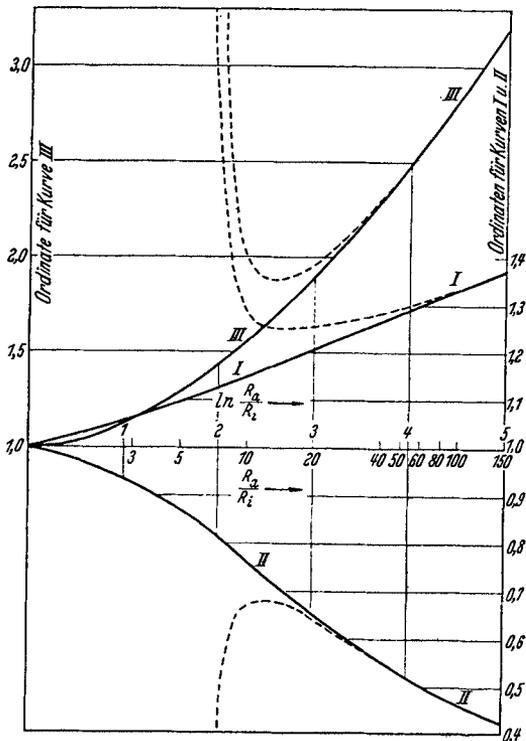


Abb. 8. Änderung der Konstanten des Trennrohrs im zylindersymmetrischen Fall. Abszisse: Verhältnis vom Rohrradius  $R_a$  zum Drahtradius  $R_i$ ; Ordinate: Kurve I Faktor des Nenners in (17 a), vgl. (20 a). Kurve II Faktor von  $\tau_0$  in (17 b), vgl. (20 b). Kurve III Faktor von  $L$  in (17 c), vgl. (20 c). Unterbrochene Kurven: nach Gl. (20 a) bis (20 c). Ausgezogene Kurven: interpolierter Verlauf.

eine numerische Probe ergab, daß beim extremen Radienverhältnis  $R_a:R_i = 200$  die Nullstelle von  $r = 0,57$  erst bis  $r = 0,58 R_a$  hinausgerückt ist. Für alle praktisch in Frage kommenden Radienverhältnisse kann man deshalb die Umkehrstelle bei  $R_a/r = 1/0,57 = 1,75$  ansetzen. Damit liefert Gl. (20) (wegen  $\ln 1,75 = 0,56$ )

$$(20d) \quad \bar{T} = T_a + \Delta T \cdot \frac{0,56}{\ln \frac{R_a}{R_i}}.$$

Wir bringen weiter unten einen Vergleich dieser Schätzung mit den experimentellen Ergebnissen.

### III. Leistungsfähigkeit des Trennrohrs.

10. Diskussion der Transportgleichung<sup>1</sup> für das abgeschlossene Rohr. Wir wollen zunächst die physikalische Bedeutung der Konstanten  $\tau_0$  und  $L$  in der Transportgleichung (18) besprechen. Der „Transport“  $\tau$  gibt die Menge des leichten Isotops (in Gramm) an, die pro Sekunde durch einen horizontalen Querschnitt des Rohrs nach oben befördert wird<sup>2</sup>. Daraus folgt sofort die Bedeutung von  $\tau_0$ . Denn zu Beginn des Trennprozesses ist noch kein vertikales Konzentrationsgefälle vorhanden,  $dc/dz = 0$ , und dann ergibt (18):  $\tau = \tau_0 \cdot c(1 - c)$  für den Transport zu Beginn; wir wollen deshalb  $\tau_0$  den „Transportfaktor“ nennen. Mit zunehmender Trennung wächst  $dc/dz$  immer weiter an,  $\tau$  wird immer kleiner, bis das zweite Glied auf der rechten Seite von (18) das erste Glied ganz kompensiert; dann wird  $\tau = 0$  und die größtmögliche Trennung ist erreicht. Der Konzentrationsunterschied zwischen oben ( $z = Z$ ) und unten ( $z = 0$ ) ergibt sich für diesen Endzustand durch Integration von (18) mit  $\tau = 0$ . Man erhält, wie man durch Differenzieren leicht verifiziert:

$$(21) \quad \frac{c(Z)}{1 - c(Z)} = \frac{c(0)}{1 - c(0)} \cdot e^{Z/L} \quad (\text{bei } \tau = 0).$$

Daraus erkennt man die Bedeutung von  $L$  [Gl. (17c)], es ist die Rohrlänge, die erforderlich ist, um das Konzentrationsverhältnis auf das

<sup>1</sup> Für den Leser, der die theoretische Entwicklung des vorangehenden Abschnitts nicht im einzelnen verfolgt hat, sei an dieser Stelle nochmals eine Erklärung der in der für das Folgende grundlegenden Gl. (18) und den Hilfsausdrücken (17a—c) vorkommenden Zeichen zusammengestellt: Wegen  $\tau$ ,  $\tau_0$ ,  $L$  und  $\xi$  vergleiche den Anfang des hier beginnenden Abschnitts;  $\Delta x$  = Abstand zwischen innerem und äußerem Rohr;  $\Delta T$  = Temperaturdifferenz;  $T$  = mittlere absolute Temperatur;  $U$  = mittlerer Rohrumfang (Mittel zwischen äußerem und innerem Rohr bzw. Draht);  $c$  = Molenbruch der leichteren,  $(1 - c)$  = Molenbruch der schwereren Komponente des Gasgemisches;  $\eta$  = Viskosität,  $D$  = Diffusionskonstante,  $\rho$  = Dichte,  $g$  = Schwerebeschleunigung,  $\alpha$  = Thermodiffusionsfaktor,  $z$  = Koordinate in vertikaler Richtung (längs des Rohrs) nach oben.

<sup>2</sup> Die gleiche Menge an schwerem Isotop wird natürlich nach unten befördert.

$\epsilon$ -fache zu verschieben. Wir wollen deshalb  $L$  die „Trennlänge“ nennen. Die Abhängigkeit der „Trennlänge“ von  $\xi$  ergibt folgendes:  $L$  wird sehr groß bei sehr kleinem und sehr großem  $\xi$ , das Minimum von  $L$  liegt bei  $\xi = \xi_{\text{opt}} = 1$ , d. h. nach (17a) bei

$$(21a) \quad \Delta x = \Delta x_{\text{opt}} = 7,52 \sqrt[3]{\frac{\eta D}{\epsilon g} \cdot \frac{\Delta T}{T}}.$$

Damit haben wir die anschauliche Bedeutung des Nenners in  $\xi$  gewonnen, es ist die Rohrweite bei der die Trennlänge am kleinsten, d. h. nach (21), die Rohrweite für die bei gegebener Rohrlänge  $Z$  die „Trennschärfe“ am größten wird.

Ist  $\Delta x \ll \Delta x_{\text{opt}}$  ( $\xi \ll 1$ ), so verläuft die Zirkulation zu langsam [vgl. (14)], so daß die Rückdiffusion die Trennwirkung zunichte macht; ist andererseits  $\Delta x \gg \Delta x_{\text{opt}}$  ( $\xi \gg 1$ ), so verläuft die Zirkulation sehr rasch und das horizontale Konzentrationsgefälle (1) kann sich nur sehr unvollkommen einstellen und dadurch wird die Trennwirkung gering ( $L$  sehr groß).

Großes  $\xi$  bedeutet aber andererseits nach (17b) einen großen Transportfaktor  $\tau_0$ , wodurch die Einstellzeit kleiner wird (s. u.). Weil  $L$  bei  $\xi = 1$  sein Minimum hat, ist  $L$  dort gegen geringe Änderungen von  $\xi$  recht unempfindlich, wählt man z. B.  $\xi = 1,1$ , so wird dadurch  $L$  nur um 3% vergrößert,  $\tau_0$  dagegen um 33%. Man wird deshalb zugunsten des größeren Transportes, unter Verzicht auf größte Trennschärfe, im allgemeinen mit etwas größerem  $\Delta x$  als  $\Delta x_{\text{opt}}$  arbeiten;  $\Delta x < \Delta x_{\text{opt}}$  zu wählen ist in jeder Hinsicht ungünstig.

Im Anschluß an (21) ist es zweckmäßig, die bei Gl. (10) vorgenommene Vereinfachung (Streichung der *Divergenz* des Rückdiffusionsstromes bei der Berechnung von  $\mathfrak{J}_x$ ) noch etwas näher zu begründen. Wenn man den Term  $\epsilon D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$  in (10) beibehält, so ergibt sich in (18) auf der rechten Seite ein Zusatzglied:  $\text{const} \cdot \frac{d^2 c}{dz^2}$ , worin der Faktor „const“ wieder durch  $D$  und die hydrodynamischen Bestimmungsstücke bestimmt ist. Wir integrieren nun diese erweiterte Gleichung wieder für den Endzustand ( $\tau = 0$ ), wo  $dc/dz$  und  $d^2 c/dz^2$ , also auch der Beitrag des Zusatzterms, am größten geworden ist. Wenn wir uns dabei auf den Fall  $c \ll 1$  beschränken, so daß  $(1 - c)$  im ersten Glied auf der rechten Seite von (18) durch 1 ersetzt werden kann, dann läßt sich auch die erweiterte Gl. (18) durch eine Exponentialfunktion integrieren:  $c(Z) = c(0) e^{Z/L^*}$ , während (21) (unter Fortlassung der Nenner)  $c(Z) = c(0) e^{Z/L}$  ergibt. Den Einfluß des Zusatzgliedes können wir nur durch den Vergleich von  $L^*$  und  $L$  abschätzen. Die Rechnung ergibt

$$(21^*) \quad \frac{L^*}{L} - 1 < 0,7 \alpha \frac{\Delta T}{T} \cdot \left[ \frac{1}{\xi^3 + \frac{2}{\xi^3}} \right]^2;$$

für  $\xi = 1$  erhält man für die rechte Seite der Ungleichung  $0,08 \alpha \frac{\Delta T}{T}$ , für größere  $\xi$  wird sie noch kleiner. Wegen der Kleinheit von  $\alpha$  ist also die bei (10) vorgenommene Vereinfachung durchaus berechtigt. Auch in den Arbeiten

VON WALDMANN (30) und DEBYE (14), wo, im Unterschied zur hier wiedergegebenen Berechnungsweise, die Diffusionsgleichung explizit integriert wird, treten Vernachlässigungen wie die bei (10) gemachten auf, weil WALDMANN und DEBYE systematisch nach  $\alpha \frac{\Delta T}{T}$  entwickeln, und deshalb Zusatzglieder wie das in (21\*) von vornherein wegfallen.

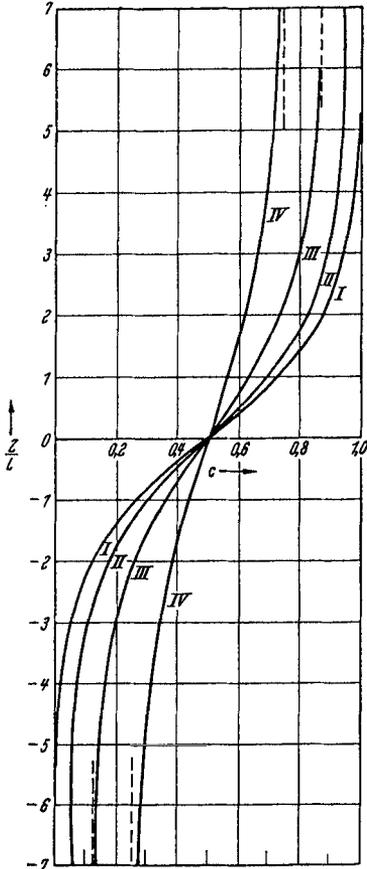


Abb. 9a. Konzentrationsschichtung bei endlichem Transport (vgl. Ziff. 11).

**11. Einstelldauer.** Zur Frage nach dem zeitlichen Verlauf des Trennvorgangs müssen wir die Gl. (18) bei von Null verschiedenem  $\tau$  integrieren, d. h. den Zusammenhang des Transportes mit der jeweils erreichten Trennung  $c(z)/c_0$  ermitteln.

Die Lösung für den allgemeinen Fall ist mathematisch ziemlich verwickelt; sie ist für eine Reihe von  $\tau$ -Werten in Abb. 9a graphisch dargestellt; darin haben wir der Übersicht halber die Nullstelle von  $z$  an die Stelle des Trennröhrs gelegt, bei der  $c = 1/2$  ist; jeden interessierenden Fall kann man sich einfach daraus herstellen dadurch, daß man den Nullpunkt von  $z$  entsprechend verschiebt. Die Kurven I, II, III, IV beziehen sich auf die Werte  $\tau/\tau_0 = 0$ ,

*Druckabhängigkeit der Trennlänge und des Transportfaktors.* Die Abhängigkeit der Größen in (17a—c) von Druck  $p$  ist, weil  $\rho D$  druckunabhängig ist, allein durch die Größe  $\sqrt[3]{\eta D/\rho g}$  bestimmt, diese ist proportional zu  $p^{-2/3}$ . Wenn wir bei beliebigem Druck  $\Delta x$  so wählen, daß  $\xi = 1$  wird, so ergibt sich  $\tau_0$  als druckunabhängig und  $L$  wird proportional zu  $p^{-2/3}$ , höhere Drucke ergeben dann bei gleichbleibendem Transport kleinere Trennlängen, d. h. größere Trennschärfen. Es ist also vorteilhaft bei hohem Druck zu arbeiten.

Bei festem  $\Delta x$  dagegen können wir schreiben:  $\xi = (p/p_0)^{2/3}$ , wo  $p_0$  den Druck angibt, bei dem  $\xi = 1$  wird. Dann ergibt sich

$$(21b) \quad \tau_0 = 0,59 \cdot \rho D \cdot \alpha \frac{\Delta T}{T} \cdot U \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^2$$

und

$$(21c) \quad L = 0,84 \frac{\Delta x}{\alpha \frac{\Delta T}{T}} \left\{ \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 + 2 \left(\frac{p_0}{p}\right)^2 \right\}$$

für die Druckabhängigkeit von  $\tau_0$  und  $L$ .

Im *zylindrischen Fall* ( $R_i \ll R_a$ ) bleiben die Druckabhängigkeiten dieselben, nur sind die Zahlfaktoren (und damit auch  $p_0$ ) nach Maßgabe der Formeln (20a—c) bzw. Abb. 8 abzuändern.

In ganz der gleichen Weise läßt sich die Temperaturabhängigkeit diskutieren.

bzw. 0,05, bzw. 0,11, bzw. 0,18. Wie man sieht, liegt bei zunehmenden  $\tau$ -Werten das Intervall, zwischen denen eine Konzentrationsverschiebung möglich ist, immer enger um den Wert  $c=0,5$ . Zu  $\tau/\tau_0=0,25$  gehört eine vertikale Gerade durch den Punkt  $c=0,5$ , d. h. im ganzen Rohr müßte die Konzentration konstant  $=1/2$  sein; das entnimmt man auch unmittelbar aus (18), da  $c(1-c)$  bei  $c=1/2$  seinen Maximalwert  $1/4$  annimmt, bei kleineren oder größeren Werten von  $c$  muß deshalb  $\tau$  notwendig kleiner sein, selbst wenn  $dc/dz=0$  ist. Allgemein muß  $\tau$  für eine bestimmte gewünschte Konzentrationsverschiebung unterhalb eines bestimmten Wertes liegen.

Für  $\tau=0$  erhalten wir wieder die Beziehung (21). Sie ist in Abb. 9b noch einmal besonders aufgetragen bei logarithmischem Maßstab der Abszisse (Konzentration) und bei Verschiebung des Nullpunktes von  $z$  gegenüber (21).

Für die weiteren Überlegungen beschränken wir uns auf drei Spezialfälle:

I.  $c \ll 1$ , d. h. ein seltenes Isotop werde angereichert, jedoch nur soweit, daß sein Molenbruch immer noch nicht von der Größenordnung 1 ist. Dann können wir nämlich  $1-c$  in (18) durch 1 ersetzen; die Gleichung wird dadurch linear in  $c$  und läßt sich einfach integrieren.

II.  $0,2 < c < 0,8$ , d. h. Verschiebungen im Gebiet mittlerer Konzentrationen. In diesem Falle variiert der Faktor  $c(1-c)$  nur wenig und wir können ihn in (18) durch einen konstanten Mittelwert  $\overline{c(1-c)}$  ersetzen. Auch dann wird die Integration von (18) einfach.

III.  $1-c \ll 1$ , d. h. Erreichung großer Reinheitsgrade von einer verhältnismäßig großen Anfangskonzentration ausgehend. Hier betrachtet man zweckmäßig das Verarmen am schwereren Isotop mit der Konzentration  $c^*=1-c$ . Gl. (18) lautet dann in  $c^*$  umgeschrieben:

$$(22) \quad \frac{\tau}{\tau_0} = c^*(1-c^*) + L \frac{dc^*}{dz}.$$

Wegen  $c^* \ll 1$  kann man darin wieder  $1-c^*$  durch 1 ersetzen, dadurch wird die Gleichung linear in  $c^*$  und ist leicht integrierbar.

Den allgemeinen Fall kann man dann leicht durch Aneinandersetzen dieser drei Näherungslösungen erhalten. Die dadurch gewonnenen Zusammenhänge stimmen innerhalb weniger Prozente mit den exakten Lösungen der Abb. 9a überein.

I. Fall,  $c \ll 1$ : Die Lösung von (18) lautet:

$$(23) \quad c(Z) - \frac{\tau}{\tau_0} = \left( c(0) - \frac{\tau}{\tau_0} \right) e^{Z/L}$$

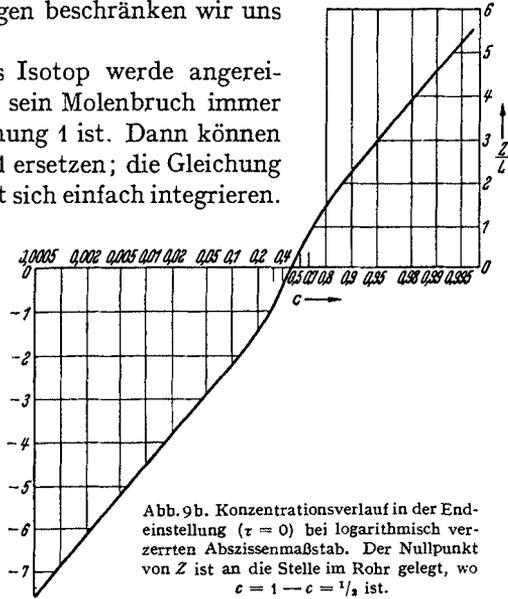


Abb. 9b. Konzentrationsverlauf in der End-einstellung ( $\tau=0$ ) bei logarithmisch verzerrten Abszissenmaßstab. Der Nullpunkt von  $Z$  ist an die Stelle im Rohr gelegt, wo  $c=1-c=1/2$  ist.

oder, wenn wir zur Abkürzung schreiben  $c(Z)/c(0) = a$  (jeweils erreichte Anreicherung) und  $e^{Z/L} = A$  [maximale Anreicherung, vgl. (21)], und nach  $\tau$  auflösen,

$$(23\ a) \quad \frac{\tau}{\tau_0} = c(0) \frac{A-a}{A-1}.$$

Der *Einstellvorgang* ergibt sich nun aus folgender Überlegung. Wir sorgen durch ein großes Vorratsvolumen, bzw. durch Spülung mit ungetrenntem Gas dafür, daß bei  $z=0$  die Konzentration  $c(0)$  aufrechterhalten wird. [Im folgenden kürzen wir  $c(0)$  durch  $c_0 =$  Konzentration im ungetrennten Gas ab.] Am oberen Ende, bei  $z=Z$ , sei ein Vorratsvolumen, das die Gasmenge  $M$  (in Gramm) faßt. Dann ist die zeitliche Änderung der Konzentration  $c(Z)$  bestimmt durch die Gleichung

$$(23\ b) \quad \frac{dc(Z)}{dt} = \frac{\tau}{M}.$$

Setzen wir jetzt wieder  $c(Z) = a c_0$  und entnehmen  $\tau$  aus (23 a) so ergibt sich

$$(23\ c) \quad \frac{da}{dt} = \frac{\tau_0}{M} \frac{A-a}{A-1}$$

oder integriert

$$(23\ d) \quad \frac{A-a}{A-1} = e^{-t/t_0} \quad \text{mit} \quad t_0 = \frac{M}{\tau_0} (A-1).$$

Die maximale Anreicherung  $A$  wird also asymptotisch erreicht. Die Relaxationszeit  $t_0$  ist proportional zur Gasmenge im Vorratsvolumen, umgekehrt proportional zum Transportfaktor und proportional zur maximalen Konzentrationsverschiebung, denn  $A-1$  ist ja

$$(23\ e) \quad A-1 = \frac{c_{\max}(Z)}{c_0} - 1 = \frac{c_{\max}(Z) - c_0}{c_0}.$$

Wir haben dabei Stationarität vorausgesetzt [div  $\mathfrak{S} = 0$ , vgl. oben Gl. (9)]. Für ein Rohr *ohne* Vorratsvolumina ist das natürlich nicht in Strenge erfüllt. Dieser Fall wurde von DEBYE (14) ausführlich behandelt. Auch hier erhält man denselben zeitlichen Verlauf wie in (23 d) angegeben, wo man für  $M$  etwa  $1/5$  der im Rohr befindlichen Gasmenge einzusetzen hat<sup>1</sup>. Freilich gilt dann (23 d) für das Rohr ohne oberes Vorratsvolumen nicht mehr, wenn die Zeit  $t$  sehr klein ist gegenüber der Relaxationszeit  $t_0$ , sondern dann wächst zunächst die Anreicherung  $a$  proportional zu  $\sqrt{t}$  [DEBYE, Gl. (26)]<sup>2</sup>. Freilich stimmen das Wurzelgesetz und das Exponentialgesetz (23 d), bzw. DEBYE-Gl. (23), im ganzen Bereich  $t_0/10 < t < t_0$  bis auf 2% Abweichungen überein, so daß (23 d) bis auf unter  $t = t_0/10$  herunter auch beim Rohr ohne Vorratsvolumen unbedenklich anzuwenden ist.

<sup>1</sup> Der Faktor  $1/5$  ist zu wählen falls sich am unteren Rohrende ein großes Vorratsvolumen befindet; hat das Rohr weder unten noch oben ein Vorratsvolumen, so daß unten eine Verarmung eintritt, so ist der Faktor  $1/10$  (genauer  $1/\pi^2$ ) zu setzen.

<sup>2</sup> Vgl. dazu auch eine einfache Überlegung nach CLUSIUS und DICKELE. Ziff. 17.

II. Fall:  $0,2 < c < 0,8$ ;  $c(1-c) \cong \overline{c(1-c)}$ . Setzen wir wieder  $c(0) = c_0$ ,  $c(Z) = ac_0$  und speziell für den größtmöglichen Wert von  $a$  der sich bei  $\tau = 0$  ergibt  $a_{\max} = A$ , so findet man bei der Integration von (18)

$$(23f) \quad \frac{\tau}{\tau_0} = \overline{c(1-c)} \frac{A-a}{A-1}; \quad \text{mit} \quad A-1 = \frac{\overline{c(1-c)}}{c_0} \frac{Z}{L}$$

und an Stelle von (23d) für den zeitlichen Verlauf

$$(23g) \quad \frac{A-a}{A-1} = e^{-t/t_0}, \quad \text{mit} \quad t_0 = \frac{c_0}{c(1-c)} \cdot \frac{M}{\tau_0} (A-1).$$

Die Relaxationszeit ist also um den Faktor  $c_0/\overline{c(1-c)}$  größer, was natürlich daher rührt, daß eben der Transport nach (18) bei größerem  $c$  durch den Faktor  $(1-c)$  verkleinert wird gegenüber der Näherung  $1-c \sim 1$ , die zu (23a—d) führte.

III. Fall:  $1-c = c^* \ll 1$ . Wir betrachten die Lösung von (22). Sie lautet

$$(23h) \quad c^*(Z) - \frac{\tau}{\tau_0} = \left( c^*(0) - \frac{\tau}{\tau_0} \right) e^{-Z/L}.$$

Zur Abkürzung schreiben wir wieder  $c^*(0) = c_0^*$ ,  $c^*(Z) = a^* c_0^*$  (also mißt  $a^*$  die Verarmung an schwerem Isotop, es ist natürlich kleiner als 1). Für den kleinsten Wert den  $a^*$  nach (23h) annehmen kann (nämlich bei  $\tau = 0$ ) schreiben wir  $A^* = e^{-Z/L}$ . Dann gibt (23h) nach  $\tau$  aufgelöst

$$(23i) \quad \frac{\tau}{\tau_0} = c_0^* \frac{a^* - A^*}{1 - A^*}.$$

Zur Betrachtung des zeitlichen Verlaufs überlegen wir uns, daß  $\tau$  den Transport des leichten Isotops nach oben und ebenso den Transport des schweren Isotops nach unten, der ja ebensogroß ist, bedeutet. Demgemäß ist die zeitliche Abnahme von  $c^*(Z)$

$$(23k) \quad -\frac{dc^*(Z)}{dt} = \frac{\tau}{M} = \frac{\tau}{\tau_0} c_0^* \frac{a^* - A^*}{1 - A^*}.$$

$M$  ist wieder die Gasmenge im oberen Vorratsbehälter. Die Integration von (23k) liefert [mit Rücksicht auf  $c^*(Z) = a^* c_0^*$ , also auch  $dc^*(Z)/dt = c_0^* da^*/dt$ ]:

$$(23l) \quad \frac{a^* - A^*}{1 - A^*} = e^{-t/t_0} \quad \text{mit} \quad t_0 = \frac{M}{\tau_0} (1 - A^*).$$

$a^*$  nimmt also asymptotisch vom Anfangswert 1 auf den Endwert  $A^*$  ab. Für starke Verarmungen ( $A^* \ll 1$ ) ist dabei die Relaxationszeit einfach gleich  $M/\tau_0$ .

12. Wärmeverbrauch. Die Dichte des nach außen gehenden Wärmestroms ist  $\lambda \frac{dT}{dx} \cong \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$ , wenn  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit des Gases bedeutet (bei hohen Temperaturdifferenzen ist wieder der Mittelwert von  $\lambda$

zu nehmen). In der Zeit  $t$  gibt das innere Rohr also die Wärmemenge ab

$$(24) \quad Q = t \cdot ZU \cdot \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}.$$

Wir beschränken uns zunächst wieder auf den Fall  $c \ll 1$ .

I. *Kleine c*: Die in der Zeit  $t$  erfolgte Anreicherung ist durch (23 d) gegeben, nach  $t$  aufgelöst ergibt sich

$$(25) \quad t = t_0 \ln \frac{A-1}{A-a}.$$

Entnehmen wir nun  $t_0$  aus (23 d) und  $\tau_0$  aus (17 b), und drücken weiter  $Z$  durch die maximale Anreicherung  $A$  aus gemäß (s. o.):

$$(25 a) \quad A = e^{Z/L}, \quad \text{also} \quad Z = L \ln A,$$

und entnehmen schließlich  $L$  aus (17 c), so erhalten wir unter Benutzung von (17 a) für die Wärmemenge

$$(26) \quad \frac{Q}{M} = \frac{6,3}{0,59 \cdot 7,52} \frac{1}{\left(\alpha \frac{\Delta T}{T}\right)^2} \frac{\lambda \Delta T}{\rho D} \cdot \left\{1 + \frac{2}{\xi^6}\right\} \cdot (A-1) \cdot \ln A \cdot \ln \frac{A-1}{A-a}.$$

Wobei  $M$  (Gasmenge im oberen Vorratsbehälter) die Gasmenge ist, in der die Konzentration von  $c_0$  auf  $ac_0$  gebracht worden ist; während das Rohr so gebaut ist, daß nach unendlich langer Zeit die Konzentration  $A c_0$  erreicht werden könnte. Zweckmäßig bezieht man  $Q$  aufs Mol, d. h. wählt für  $M$  das Molekulargewicht, und benutzt die aus der kinetischen Gastheorie folgende Relation:  $\lambda/\rho D \cong 1,3 C_v/M$  (worin  $C_v$  = spez. Wärme pro Mol,  $M$  = Molekulargewicht), dann ergibt (26)

$$(26 a) \quad Q_{\text{pro Mol}} = C_v \Delta T \cdot \frac{1,85}{\left(\alpha \frac{\Delta T}{T}\right)^2} \left\{1 + \frac{2}{\xi^6}\right\} \cdot (A-1) \cdot \ln A \cdot \ln \frac{A-1}{A-a}.$$

Zunächst kann man für ein gegebenes  $a$  den energetisch günstigsten Wert von  $A$  durch numerisches Aufsuchen des Minimums der letzten 3 Faktoren hinter der geschweiften Klammer ermitteln;  $A$  zu nahe an  $a$  würde  $Q$  sehr groß machen wegen des letzten Faktors (zugleich lange Einstelldauern), sehr großes  $A$  würde wiederum die andern beiden Faktoren groß machen (zugleich große Rohrlängen).

Sodann ist der Einfluß von  $\xi$  interessant. Der Energieverbrauch wird cet. par. um so geringer, je größer  $\xi$  wird, weil dann der zweite Term der geschweiften Klammer abnimmt. Dieser Term rührt, ebenso wie in (17 b) vom Rückdiffusionsglied in (6) bzw. (8) her. Großes  $\xi$ , oder nach (17 a) großes  $\Delta x$ , bedeutete aber rasche Zirkulation und damit geringen Einfluß der Rückdiffusion. Jedoch erfordert nach (17 c) großes  $\xi$  auch große Rohrlängen. Man wird deshalb wohl im allgemeinen doch einen größeren Wärmeverbrauch in Kauf nehmen um mit geringeren Rohrlängen auszukommen. Arbeitet man bei  $\xi = 1$ , d. h. bei dem kleinstmöglichen Wert von  $L$ , so frißt die Rückdiffusion  $\frac{2}{3}$  des gesamten Wärmeverbrauchs auf.

Aus (26a) ersieht man unmittelbar, daß der Wärmeverbrauch bei festem  $\xi$  und  $A$  druckunabhängig ist, bzw. bei festgelegter Apparatur ( $\Delta x$  und  $Z$  fest), in seiner Druckabhängigkeit durch die Druckabhängigkeit von  $\xi$  und, über  $A = e^{Z/L}$ , die Druckabhängigkeit von  $L$  bestimmt ist.

II. Für den *Bereich mittlerer Konzentrationen*,  $0,2 < c < 0,8$ , sind die Überlegungen ganz entsprechend. Zu (26) und (26a) tritt dann der Faktor  $\left[ \frac{c_0}{c(1-c)} \right]^2$  hinzu und  $\ln A$  ist durch  $(A - 1)$  zu ersetzen. Der Energieverbrauch ist entsprechend größer.

III. Im Bereich großer Anreicherungen,  $c \sim 1$ , d. h.  $c^* \ll 1$ , erhält man ebenfalls den Ausdruck (26) bzw. (26a), nur tritt an die Stelle der letzten drei Faktoren der Ausdruck:

$$(1 - A^*) \cdot \ln \frac{1}{A^*} \cdot \ln \frac{1 - A^*}{a^* - A^*}.$$

Auch für den *zylindrischen Fall* ( $R_i \ll R_a$ ) ist der Ausdruck für den Wärmeverbrauch ganz analog zu (26) und (26a). Man darf nur in (24)  $dT/dz$  nicht einfach durch  $\Delta T/\Delta x$  ersetzen, sondern muß den Wert des Temperaturgradienten wählen, der an der Stelle herrscht, wo man  $U$  wählt. Nehmen wir, wie in (17b),  $U$  in der Mitte zwischen innerem und äußerem Rohr, d. h. bei  $r = (R_i + R_a)/2 = r_{\text{Mitte}}$ , so folgt aus (20)

$$\left( \frac{dT}{dz} \right)_{\text{Mitte}} \equiv \left( \frac{dT}{dr} \right)_{\text{Mitte}} = \Delta T \frac{1}{\ln \frac{R_a}{R_i}} \frac{r_{\text{Mitte}}}{R_a} = \frac{\Delta T}{\Delta x} \cdot \frac{2}{\ln \frac{R_a}{R_i}} \frac{R_a - R_i}{R_a + R_i}.$$

Mit demselben Faktor wie  $\Delta T/\Delta x$  ist also auch (26) zu multiplizieren, außerdem sind aber in (26) auch die Zahlfaktoren 6,3 bzw. 0,59 bzw. 7,52 mit den Faktoren (20c) bzw. (20b) bzw. (20a) oder den nach Abb. 8 interpolierten Werten zu multiplizieren. Insgesamt ergibt sich so, daß  $Q$  z. B. für  $R_a/R_i = 20$  um den Faktor 1,15 oder für  $R_a/R_i = 50$  um den Faktor 1,70 größer wird als im ebenen Fall.

Wegen des kleinen Faktors  $\alpha^2$  im Nenner von  $Q$  ist der Wärmeverbrauch in der Größenordnung um viele Zehnerpotenzen verschieden vom kleinstmöglichen Energieaufwand, der bei einer reversiblen Trennung der Isotopen erforderlich wäre<sup>1</sup>. Dieser geringe Nutzeffekt rührt natürlich daher, daß der Trennprozeß notwendig verknüpft ist mit der irreversiblen

<sup>1</sup> Zur Erzeugung von einem Mol Gas, in dem das Isotop von der Konzentration  $c_0$  auf die Konzentration  $c$  gebracht wird, ist nach bekannten thermodynamischen Formeln beim reversiblen Prozeß die Wärmemenge nötig

$$Q_{\text{pro Mol}}^{\text{revers.}} = \frac{T}{\Delta T} \cdot F,$$

worin  $F$  die Änderung der freien Energie (maximale Arbeit) bedeutet, diese ist

$$F = RT \left\{ c \ln \frac{c}{c_0} + (1 - c) \ln \frac{1 - c}{1 - c_0} \right\},$$

hiermit wäre (26a) zu vergleichen. Abgesehen von den anderen konzentrationsabhängigen Faktoren tritt dort vor allem  $\alpha^2$  im Nenner auf.

Wärmeleitung die das Aufrechterhalten der Temperaturdifferenz mit sich bringt. Der geringe Nutzeffekt ist aber kein Nachteil der dem CLUSIUS-DICKEL-Verfahren allein anhaftet, sondern auch bei allen bisherigen Trennverfahren ist er von derselben Größenordnung oder noch geringer.

**13. Kontinuierlich betriebenes Trennrohr.** Anstatt die Anreicherung  $a$  im geschlossenen Rohr bis auf einen mehr oder weniger großen Bruchteil der Endanreicherung  $A$  anwachsen zu lassen und dann plötzlich das angereicherte Gas zu entnehmen, kann man das Rohr auch kontinuierlich betreiben, dadurch daß man der Zirkulationsströmung eine schwache Durchflußströmung überlagert, also oben gleichmäßig das angereicherte Gas abzapft und dafür dem unteren Vorratsbehälter kontinuierlich dieselbe Menge ungetrennten Gases zuführt. Dadurch wird natürlich nur eine geringere Anreicherung erzielt als nach (21), die jedoch auch beim geschlossenen Rohr erst voll zu erhalten wäre, wenn man unendlich lange Zeit warten würde.

Den Zusammenhang zwischen abzuzapfender Menge und erreichbarer Konzentration erhält man unter der Voraussetzung, daß die Durchflußströmung sehr langsam verläuft gegenüber der Zirkulationsströmung — [wir werden hernach zeigen (29), daß ihr Verhältnis klein ist von der Größenordnung  $\alpha \frac{\Delta T}{T}$ ] — und demgemäß den Trennvorgang selbst kaum beeinflußt, aus der folgenden einfachen Überlegung.

Die Konzentration am oberen Ende des Rohres, also bei  $z=Z$ , wollen wir wie bisher mit  $c_z$  abkürzen; die Konzentration bei  $z=0$ , also im unteren Vorratsvolumen, die wir gleich der Konzentration des ungetrennten Gases halten, nennen wir wieder  $c_0$ . Die Gasmenge, die wir oben pro Sekunde abzapfen, bzw. unten zuführen, nennen wir  $G$  (in Gramm gemessen). Dann entziehen wir dem Rohr oben pro Sekunde die Menge  $c_z \cdot G$  an leichtem Isotop, während wir ihm unten die Menge  $c_0 G$  zuführen; der Differenzbetrag  $G(c_z - c_0)$  muß also durch den Trennprozeß aus dem Vorratsbehälter nach oben geschafft werden, dieses ist der Transport, den wir oben  $\tau$  genannt hatten [Gl. (18)]. Wir haben also die Beziehung

$$(27) \quad G(c_z - c_0) = \tau, \quad G = \frac{\tau}{c_z - c_0}.$$

Da nach (18) der vertikale Konzentrationsgradient verschwindet, wenn  $\tau = \tau_0 c(1 - c)$  ist, so ist dadurch dem Gasstrom  $G$  eine obere Grenze gesetzt

$$(27a) \quad G < \tau_0 \frac{c(1 - c)}{c_z - c_0},$$

für alle Werte von  $c$  die zwischen  $c_0$  und  $c_z$  liegen. Wenn man auf einer endlichen Rohrlänge eine bestimmte Anreicherung erzielen will, muß  $\tau$  und damit  $G$  entsprechend kleiner gewählt werden. Den Transport  $\tau$ , der bei einer gewünschten Anreicherung  $a = c_z/c_0$  fließen darf, bzw. umgekehrt die Rohrlänge die für die Anreicherung  $a$  erforderlich ist, wenn

der Transport  $\tau$  vorgegeben ist, haben wir oben berechnet (23, bzw. 23 f., bzw. 23 h, bzw. Abb. 9a), und damit zugleich den Zusammenhang zwischen Rohrlänge  $Z$ , Gasstrom  $G$  und Anreicherung  $a$  gewonnen.

Nunmehr wollen wir nachträglich verifizieren, daß der durchfließende Gasstrom  $G$  notwendig klein ist gegenüber der im Rohr umlaufenden Zirkulationsströmung, die wir mit  $G_{\text{Zirk}}$  bezeichnen wollen. Aus (27a) sehen wir, daß  $G$  von der Größenordnung  $\tau_0$  ist, wenn wir uns nicht mit einer geringen Konzentrationsverschiebung  $(c_z - c_0)/c_0$  zufrieden geben. Wir werden deshalb  $\tau_0$  mit  $G_{\text{Zirk}}$  vergleichen. Für  $G_{\text{Zirk}}$  erhalten wir [vgl. Abb. 6 und Gl. (7) und (15)]

$$(28) \quad G_{\text{Zirk}} = U \varrho \int_0^{\frac{\Delta x}{2}} v dx = U \varrho \Phi(0) = U \varrho \frac{(\Delta x)^3}{384} \frac{g \varrho}{\eta} \frac{\Delta T}{T}$$

oder schließlich mit Rücksicht auf (17a) und (17b)

$$(29) \quad G_{\text{Zirk}} = 1,11 \varrho D U \xi^3 \quad \text{und} \quad \frac{\tau_0}{G_{\text{Zirk}}} = 0,53 \alpha \frac{\Delta T}{T}.$$

Wegen der Kleinheit von  $\alpha$  ist also das Verhältnis  $\tau_0/G_{\text{Zirk}}$  klein gegen 1.

*Exakte Behandlung.* Trotzdem ist aber die bei (27) und (27a) gegebene Abschätzung und Berechnung des größtmöglichen Wertes von  $G$  und der bei einem vorgegebenen Wert von  $G$  erforderlichen Rohrlängen etwas zu ungünstig, weil die Durchflußströmung der Rückdiffusion und auch dem anderen eingangs erörterten Störeffekt entgegenwirkt. Wenn man diesen Einfluß einbezieht, so ergibt sich die folgende strenge Beziehung: Der Transport von leichtem Isotop, der oben gleich  $c_z \cdot G$  ist — und im stationären Betrieb an jeder Stelle des Rohrs der gleiche sein muß —, setzt sich an jeder Stelle des Rohrs zusammen aus dem Transport  $cG$  infolge der Durchströmung und dem durch die Trennwirkung hervorgerufenen Transport  $\tau$

$$(30) \quad c_z G = cG + \tau \quad [\tau \text{ nach Gl. (18)}].$$

Wegen der Veränderlichkeit von  $c$  ist also  $\tau$  nicht im ganzen Rohr gleich, sondern nimmt von dem aus (27) folgenden Wert gegen das obere Rohrende hin auf Null ab. Das hat gemäß (18) zur Folge, daß der Konzentrationsgradient und damit auch die Anreicherung etwas größer ist als im Anschluß an (27a) erörtert. Setzen wir  $\tau$  aus (18) in die strenge<sup>1</sup> Gl. (30) ein und lösen nach  $dc/dz$  auf, so erhalten wir

$$(31) \quad L \frac{dc}{dz} = c(1-c) - \frac{G}{\tau_0} (c_z - c).$$

Die Forderung, daß  $dc/dz$  überall größer als Null sein muß, liefert nun für die obere Grenze von  $G$  die Bedingung  $\frac{G}{\tau_0} < \frac{c(1-c)}{c_z - c}$ . Eine einfache

<sup>1</sup> Wir haben hier allerdings immer noch den Einfluß der Durchströmung auf die horizontale Konzentrationsverteilung vernachlässigt, das ist jedoch mit derselben Berechtigung zulässig wie das Fortlassen der Divergenz des Rückdiffusionsstromes in Gl. (10); vgl. die Bemerkungen bei Gl. (21\*).

Rechnung zeigt, daß die rechte Seite der Ungleichung ihren kleinsten Wert bei  $c = c_0$  hat, also erhalten wir schließlich

$$(32) \quad G < \tau_0 \frac{c_0(1-c_0)}{c_Z - c_0} = G_0$$

im Unterschied zu (27a). Der Unterschied ist vor allem bei der Erreichung von hohen Endkonzentrationen wesentlich, weil nach (27a)

wegen des Faktors  $(1-c)$  der Gasstrom  $G$  sehr klein werden müßte, wenn  $c$  Werte nahe bei 1 annimmt, während nach (32)  $G$  einen endlichen Wert behält.

Will man insbesondere reines Isotop abzapfen ( $c_Z = 1$ ), so würde das nach (27) und (27a) bei endlichem  $\tau$  bzw.  $G$  nicht möglich sein (vgl. auch Abb. 9a), während in (32)  $G_0$  den endlichen Wert  $\tau_0 c_0$  haben kann [den WALDMANN (30) als Maß für die „Ergiebigkeit“ des Trennrohrs einführt]. Allerdings ist zur Erreichung von  $c_Z = 1$  ein unendlich langes Rohr erforderlich, weil nach (31)  $dc/dz$  immer kleiner wird, je näher  $c$  und  $c_Z$  an 1 heranrücken. Dadurch wird die Feststellung, daß man im kontinuierlichen Betrieb einen endlichen Gasstrom von Reinisotop abzapfen könnte, reichlich formal, weil bei einem unendlich langen Rohr auch die Einstellzeit unendlich wird [in (23e) müßte man  $M = \infty$  setzen], d. h. man müßte erst

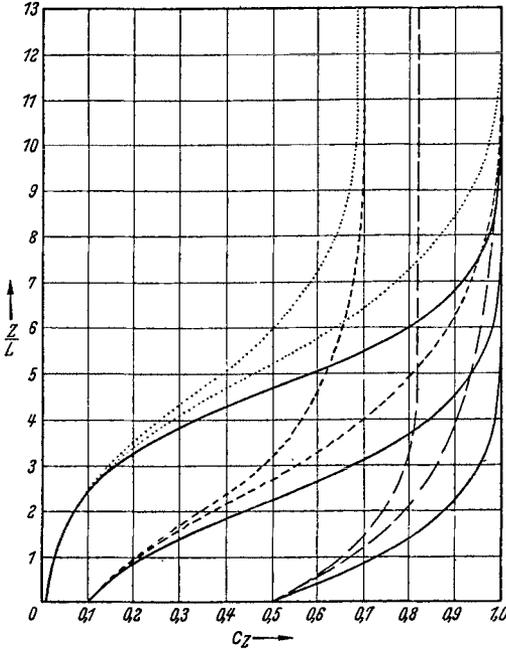


Abb. 10 a. Länge des Trennrohrs (in Einheiten  $L$ ) als Funktion des Gasstroms  $G$  und der gewünschten Endkonzentration  $c_Z$ .

Die von einem festen  $c_0$  ausgehenden Kurvenscharen beziehen sich jedesmal auf die Werte:

$$G = 0; G = 0,9 c_0 \tau_0; G = 1,5 c_0 \tau_0.$$

unendlich lange warten ehe man mit dem kontinuierlichen Abzapfen beginnen könnte.

Die strenge Integration von (31), die den genauen Zusammenhang zwischen Entnahme  $G$ , gewünschter Endkonzentration  $c_Z$  und erforderlicher Rohrlänge  $Z$  liefert, ist von WALDMANN (30) durchgeführt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> WALDMANN betrachtet nicht die Anreicherung am leichten, sondern die äquivalente Verarmung an schwerem Isotop. Führt man die Konzentration dieses Isotops ein:  $c^* = 1 - c$ , so wird aus Gl. (31)

$$(31^*) \quad L \frac{dc^*}{dz} = \frac{G}{\tau_0} (c^* - c_Z^*) - c^* (1 - c^*).$$

Das identisch mit WALDMANNs Gl. (6, 11), wenn man folgende Übersetzung vornimmt:

Hier . . . . .	$z$	$c^*$	$c_0^*$	$c_Z^*$	$G/\tau_0$	$L$	$Z$
WALDMANN . .	$Z$	$A$	$A_1$	$A_2$	$\gamma$	$H^*$	$H$

Der Zusammenhang lautet mit den Abkürzungen:

$$(32a) \quad \gamma = \frac{G}{\tau_0}; \quad \Gamma = \sqrt{\left(\frac{1+\gamma}{2}\right)^2 - \gamma c_Z},$$

$$(32b) \quad \frac{Z}{L} = \frac{1}{2\Gamma} \ln \left\{ \frac{c_Z - \frac{1+\gamma}{2} + \Gamma}{c_Z - \frac{1+\gamma}{2} - \Gamma} \cdot \frac{c_0 - \frac{1+\gamma}{2} - \Gamma}{c_0 - \frac{1+\gamma}{2} + \Gamma} \right\},$$

er ist in den Abb. 10a und 10b wiedergegeben.

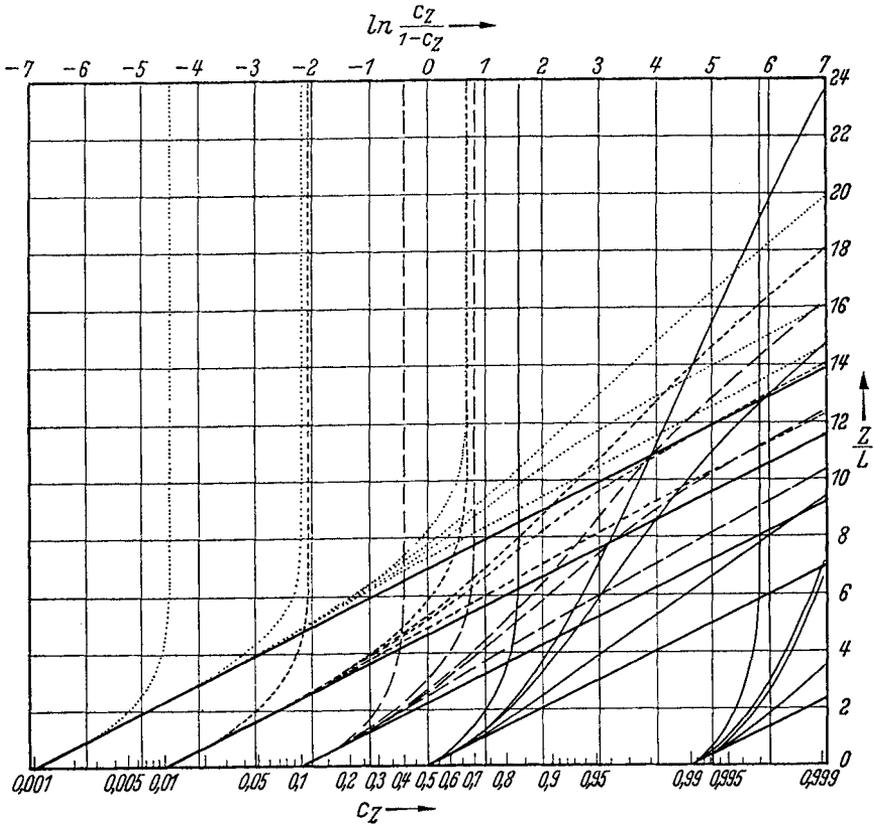


Abb. 10 b. Derselbe Zusammenhang wie in Abb. 10 a, mit logarithmisch gedehnter Abszissenskala entsprechend den am oberen Rand als Abszisse angegebenen Werten.

Für den Gasstrom G wurden bei den einzelnen Kurvenscharen nacheinander die in der folgenden Übersicht angegebenen Werte gewählt:

$c_0$	$G/c_0 \tau_0$
0,5 und 0,99	0 0,5 0,9 1,0 1,5
0,1	0 0,5 0,9 1,0 1,5 3,0
0,01	0 0,5 0,9 1,0 1,5 10
0,001	0 0,5 0,9 1,0 1,5 10 100

Die erforderliche Rohrlänge kann man sehr einfach zwischen zwei für die meisten Zwecke ausreichend enge Grenzen einschließen. Eine untere Grenze erhält man, wenn man in (31)  $dc/dz$  möglichst groß annimmt; man setze  $G=0$ . Dann ist die Lösung von (31) in Gl. (21) bereits angegeben. Wir finden also, wenn wir (21) nach  $Z$  auflösen und den Wert als untere Grenze einführen und ihn mit  $Z_0$  bezeichnen:

$$(33) \quad \frac{Z}{L} > \frac{Z_0}{L} = \ln \left\{ \frac{c_Z}{1-c_Z} \cdot \frac{1-c_0}{c_0} \right\}.$$

Wenn wir andererseits  $G$  von Null verschieden annehmen, ihn etwa den Bruchteil  $\varepsilon$  seines Grenzwertes  $G_0$  aus (32) betragen lassen,  $G = \varepsilon G_0$ , so liefert die Gl. (31) zusammen mit der Überlegung die zu (32) führte

$$L \frac{dc}{dz} > c(1-c) \{1-\varepsilon\}$$

und demgemäß als obere Grenze für  $Z$

$$(33a) \quad \frac{Z}{L} < \frac{Z_0}{L} \cdot \frac{1}{1-\varepsilon}.$$

Den Wärmeverbrauch beim kontinuierlichen Betrieb berechnet man ganz wie oben beim geschlossenen Rohr. Pro Sekunde fließt der Wärmestrom  $q = ZU\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$  nach außen; in derselben Zeit wird die Menge  $G$  des angereicherten Gases abgezapft; der Wärmeverbrauch pro Gramm des angereicherten Gases ist deshalb

$$(34) \quad \frac{q}{G} = \frac{ZU\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}}{G} = \frac{LU\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}}{\tau_0} \cdot \frac{Z}{\frac{G}{L}}.$$

Den ersten Faktor in (34) formen wir wieder mit Hilfe von (17a—c) um und benutzen wieder die gaskinetische Relation  $\lambda/\rho D \cong 1,3 C_v/M$  ( $C_v$  = spez. Wärme pro Mol,  $M$  = Molekulargewicht). Wir beziehen den Wärmeverbrauch  $Q$  aufs Mol des angereicherten Gases, multiplizieren also (34) mit dem Molekulargewicht, und erhalten

$$(35) \quad Q_{\text{pro Mol}} = C_v \Delta T \frac{1,85}{\left(\alpha \frac{\Delta T}{T}\right)^2} \left\{ 1 + \frac{2}{\xi^6} \right\} \cdot \frac{Z/L}{G/\tau_0}.$$

Den letzten Faktor muß man aus Gl. (32b) entnehmen, die die Beziehung zwischen Anfangs- und Endkonzentration, Transport  $G$  und Rohrlänge  $Z$  lieferte. Der Zusammenhang ist, wie gesagt, recht verwickelt. Man bekommt wieder eine gute Übersicht, wenn man  $Q$  in zwei Grenzen einschließt. Die untere Grenze erhalten wir, wenn wir für  $Z/L$  die untere Grenze (33) und für  $G$  die obere Grenze (32) einsetzen

$$(35a) \quad Q_{\text{pro Mol}} > C_v \Delta T \frac{1,85}{\left(\alpha \frac{\Delta T}{T}\right)^2} \left\{ 1 + \frac{2}{\xi^6} \right\} \cdot \frac{c_Z - c_0}{c_0(1-c_0)} \cdot \ln \left( \frac{c_Z}{1-c_Z} \cdot \frac{1-c_0}{c_0} \right) = Q_0.$$

Wenn wir andererseits annehmen, daß  $G$  nur den Bruchteil  $\varepsilon$  des Grenzwertes  $G_0$  aus (32) hat,  $G = \varepsilon G_0$ , und für  $Z$  die obere Grenze (33 a) benutzen, so haben wir den Wärmeverbrauch nach oben abgegrenzt, wir erhalten

$$(35\text{ b}) \quad Q_{\text{pro Mol}} < \frac{Q_0}{\varepsilon(1-\varepsilon)},$$

z. B. bei  $\varepsilon = 1/2$  ergibt sich das Vierfache von  $Q_0$  als obere Grenze.

Man kann nach (35) und (32a und b) durch numerische Rechnungen für ein gegebenes Wertepaar  $c_0$  und  $c_Z$  den Wert von  $G$  aufsuchen, bei dem  $Q$  möglichst klein wird. Es ergeben sich (je nach der Wahl von  $c_0$  und  $c_Z$ ) für dieses optimale  $G$  Werte zwischen  $0,6 G_0$  und  $0,9 G_0$  und der entsprechende minimale Wärmeverbrauch liegt zwischen  $1,5 Q_0$  und  $3 Q_0$ <sup>1</sup>.

Die Bedeutung des Gliedes  $2/\xi^2$  (Rückdiffusionsanteil) wurde oben beim abgeschlossenen Rohr im Anschluß an Gl. (26a) besprochen.

Im *zylindrischen Fall* (drahtgeheiztes Rohr) ist (35) mit denselben Faktoren zu multiplizieren wie der Wärmeverbrauch beim geschlossenen Rohr (s. o.).

Arbeiten wir bei  $\xi = 1$  (kürzeste Rohrlängen), so ist die Druckunabhängigkeit des Wärmeverbrauchs unmittelbar aus (35) ersichtlich. Denn für  $\xi = 1$  ist  $\tau_0$  nach (17b) druckunabhängig und  $Z/L$  hat ebenfalls einen festen Wert, wenn man eine bestimmte Endkonzentration bei einer bestimmten Entnahme  $G$  erreichen will. Bei festem  $\Delta x$  dagegen ist die Druckabhängigkeit durch die Druckabhängigkeit von  $\xi$  und  $\tau_0$  bestimmt (s. o.).

Strahlungsverluste sind in (34a) nicht berücksichtigt. Sie werden bei hohen Drahttemperaturen wesentlich, da sie mit  $T^4$  ansteigen, während in (35) nur  $\Delta T$  mit der Temperatur wächst,  $\Delta T/T$  dagegen schnell einem Grenzwert zustrebt.

*Alle Betrachtungen der Abschnitte III und IV bezogen sich auf die Anreicherung des leichten Isotops. Will man das schwere Isotop anreichern, so kann man alle Formeln unverändert benutzen, wenn man durchgängig gleichzeitig „leicht“ mit „schwer“ und „oben“ mit „unten“ vertauscht. Zum Beispiel ist dann  $\tau$  der Transport des schweren Isotops nach unten,  $c$  die Konzentration des schweren,  $c^* = 1 - c$  die Konzentration des leichten Isotops.  $Z$  ist die Rohrlänge,  $z = 0$  ist die Koordinate des Vorratsbehälters in dem die Konzentrationen des ungetrennten Gases herrschen, dieser ist oben anzubringen.*

#### IV. Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung.

**14. Transport.** Eingehende experimentelle Untersuchungen über das Trennrohr wurden von CLUSIUS und DICKEL (12) ausgeführt, und zwar durchweg für großes Radienverhältnis (drahtgeheiztes Rohr). Die Versuche, bei denen Luft als Modellgas verwandt wurde, beziehen sich auf

<sup>1</sup> Wegen genauer Daten vgl. H. STEINWEDEL: Angewandte Chemie (im Erscheinen).

den Transport (oder genauer auf den *Anfangstransport* vor Entstehung einer merklichen Konzentrationsschichtung), ferner auf die Trennschärfe, besonders deren Druckabhängigkeit und auf die Einstellgeschwindigkeit. Die verwendete Versuchsanordnung ist in Abb. 11 wiedergegeben. Die untersuchten Trennröhre waren von einem 1 m langen gläsernen Kühler *K* umschlossen und endeten oben in einer Kugel *V*, die so groß war, daß die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches beim Betrieb nicht merklich geändert wurde. Das untere Rohrende konnte über einen kapillaren Dreiweghahn mit der Vakuumleitung oder mit einem Manometer *M* und einer Entnahmepipette *P* verbunden werden. Diese war durch einen Kapillarschliff auswechselbar. Der Heizdraht *H* war 0,3 mm stark und bestand aus Ni-Cr. Durch einen metallenen Normalschliff *N* wurde er vakuumdicht eingeführt und trug unten einen Führungsstift *St* und ein stählernes Gewicht *G*, das dem jeweiligen Rohrdurchmesser angepaßt war und einen Stahlstift, der in Quecksilber tauchte und die Stromzufuhr besorgte.

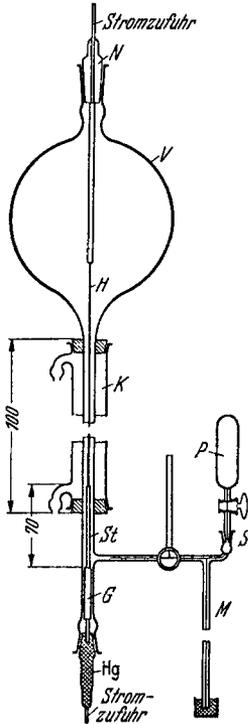


Abb. 11. Versuchsanordnung zur Untersuchung der Gesetze des Trennröhres.

Durch die Trennröhre Wirkung wird im Betrieb der schwere Bestandteil Sauerstoff nach unten befördert. Die Betriebsdauer des Trennröhres wurde bei diesen Versuchen so klein gewählt, daß der stationäre Endzustand in der Konzentrationsverteilung noch längst nicht erreicht war. Die Konzentrationschichtung wird, wie wir schon in Ziff. 4 gesehen haben, von den Enden her eingestellt. Man kann daher nach kurzer Betriebsdauer durch eine genügend große Entnahme (große Pipette) den gesamten Sauerstoff erfassen, der bis dahin aus dem Vorratsvolumen *V* in das Trennröhre befördert worden ist. Wenn das Volumen der Pipette *v* cm<sup>3</sup>, der Gasdruck nach der Entnahme *p<sub>x</sub>* mm Hg beträgt und sich der Sauerstoffgehalt in der Pipette zu *x*% ergibt, so befand sich im Trennröhre um  $v \cdot \frac{(x - 20,9)}{100} \cdot \frac{p_x}{760}$  cm<sup>3</sup> mehr Sauerstoff als wenn es mit normaler Luft wie im Anfangszustand gefüllt gewesen wäre. Dividiert man diesen Betrag durch die Betriebsdauer des Trennröhres, so erhält man den Volumentransport, d. h. das Volumen der je Zeiteinheit durch das obere Rohrende hindurchbeförderten reinen Komponente. Durch Multiplikation mit der Dichte ergibt sich der Massentransport („Transport“), der im allgemeinen verwendet wird. Wir bezeichnen den Massentransport allgemein mit  $\tau$ , den Anfangstransport mit  $\tau_1$ , den Transportfaktor mit  $\tau_0$ , die entsprechenden

Volumengrößen seien  $\tau/\varrho$ ,  $\tau_1/\varrho$ ,  $\tau_0/\varrho$ . Wir bemerken gleich, daß bei 760 mm Hg  $1 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{Std.}$  (Volumentransport) =  $0,40 \cdot 10^{-6} \text{ g O}_2/\text{sec}$  (Massentransport) ist. Die Zusammensetzung des abgezogenen Gases wurde mit einer gasanalytischen Apparatur bestimmt.

Der Anfangstransport ist  $\tau_1 = \tau_0 \cdot c(1 - c)$ ; seine Abhängigkeit vom Radius, vom Druck und von der Temperaturdifferenz wurde von CLUSIUS und DICKEL untersucht. Die *Abhängigkeit vom Radius* ist in Abb. 12 für konstanten Druck (710 mm Hg) und für  $690 \pm 20^\circ \text{ C}$  Drahttemperatur wiedergegeben. Der Transport nimmt mit steigendem Rohrradius kräftig zu, und zwar ist recht genau  $\tau_1 \sim R_a^4$ . Die ausgezogene Kurve entspricht diesem Zusammenhang<sup>1</sup>.

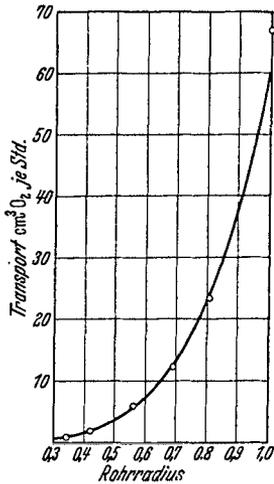


Abb. 12. Anfangstransport bei konstantem Druck (710 mm Hg) für  $690^\circ \text{ C}$  Drahttemperatur in Abhängigkeit vom Rohrradius  $R_a$ .

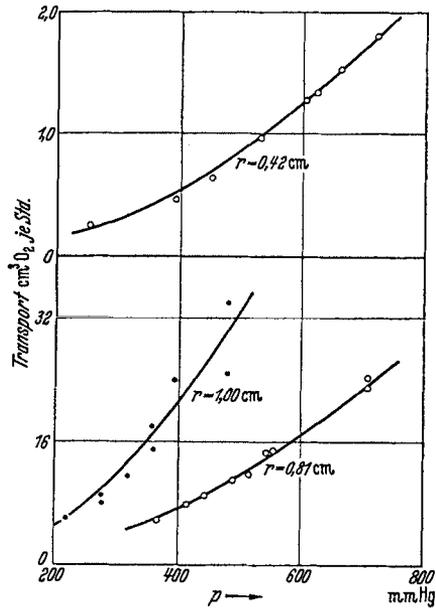


Abb. 13. Anfangstransport in Abhängigkeit vom Gasdruck.

Die experimentelle *Abhängigkeit vom Gasdruck* ist in Abb. 13 für drei Rohrradien und eine Drahttemperatur von  $690 \pm 20^\circ \text{ C}$  dargestellt. Die Abhängigkeit kann innerhalb der Meßgenauigkeit durch  $\tau_1 \sim p^2$  wiedergegeben werden, wie aus den eingezeichneten Kurven zu ersehen ist.

Trotz des Vorliegens der genauen Theorie [vgl. Gl. (21 b)] wollen wir die von CLUSIUS und DICKEL (12) gegebene anschauliche Begründung nicht unterdrücken. Für eine laminare Strömung ist nach dem POISEULLESchen Gesetz das in der Zeiteinheit im Trennrohr durch den Querschnitt tretende Gasvolumen des Zirkulationsstromes  $g \sim R_a^4 \cdot \mathfrak{R}$ , wo  $\mathfrak{R}$  die Kraft bedeutet, die die Strömung hervorruft. Diese ist dem Dichteunterschied

<sup>1</sup> Vgl. oben Gl. (17 b) und (17 a):  $\tau$  prop.  $U \cdot \xi^3$ , darin ist  $U$  prop.  $R_a$  und  $\xi$  prop.  $\Delta \pi \sim R_a$ .

von heißem und kaltem Gas proportional, ändert sich also linear mit dem Druck, d. h.  $\mathfrak{K} \sim p$ . Weiter ist die in der Volumeneinheit befindliche Gasmenge dem Druck  $p$  proportional, also ist der Anfangstransport  $\tau_1 \sim g \cdot p \sim R_a^4 \cdot p^2$ .

Der genaue Einfluß der Temperatur ist verwickelter, da gleichzeitig der Konzentrationsunterschied zwischen warmer und kalter Wand, ferner der Koeffizient der inneren Reibung, die Zirkulation und schließlich die Rückdiffusion geändert wird. Experimentell ist die Abhängigkeit des Transportes von der Drahttemperatur innerhalb eines beschränkten Bereichs bei konstanter Rohrtemperatur ausgemessen worden. Das Ergebnis ist weiter unten in Tabelle 6 enthalten. Es besteht näherungsweise Proportionalität mit der absoluten Temperatur.

Wir gehen zum Vergleich mit Gl. (17a), (17b), (20a), (20b) aus Ziff. 7 und 9 über. Wie schon betont wurde (Ziff. 8), müssen bei der Anwendung der Formeln für das Drahtrohr die Konstanten  $D$ ,  $\eta$  usw. bei einer geeigneten *mittleren* Temperatur  $\bar{T} = T_1 + k \cdot \Delta T$  eingesetzt werden. Es ist schwierig, aber auch wichtig,  $\bar{T}$  bzw.  $k$  richtig zu wählen, da sich dieses außerordentlich stark im Ergebnis bemerkbar macht. Leitet man  $\bar{T}$  aus der Volumenänderung des Gases im Trennrohr mit Hilfe der Temperaturverteilung zwischen Heizdraht und Wand ab (12), so muß man für die üblichen Temperaturen und Radien  $k = 0,12 - 0,13$  annehmen. Aus experimentellen Gründen, die sich aus Abb. 16 ergeben und in Einklang mit der am Ende von Ziff. 9 gegebenen Ableitung setzen wir im folgenden  $k = 0,18$ .

Nach Gl. (17a), (17b), (20a), (20b) ist<sup>1</sup>

$$\tau_0 = 0,0244 \cdot \left(\frac{\Delta T}{\bar{T}}\right)^2 \frac{\varrho_0^2}{\eta} \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 \cdot \left[ \frac{1}{\left(\ln \frac{R_a}{R_i}\right)^2} \left(\ln \frac{R_a}{R_i} - 2\right) \right] \cdot R^4,$$

wo  $\varrho_0$  die Dichte bei 760 mm Hg ist,  $p/p_0$  der Druck in Atm. ist und  $R = R_a - R_i \approx R_a$  für den Fall des Drahtrohrs. Aus der Formel ergibt sich für die *Druckabhängigkeit* in Übereinstimmung mit der Erfahrung  $\tau_0 \sim p^2$ .

Die Abhängigkeit vom *Radius* wird, außer durch den maßgebenden Faktor  $R^4$ , durch die eckige Klammer wiedergegeben. Dieser von  $\ln \frac{R_a}{R_i}$  abhängende Ausdruck ist für die Verhältnisse der Abb. 12 in Tabelle 6 in relativen Einheiten unter „eckige Klammer“ angegeben. Der Ausdruck nimmt von 1 bis auf 0,72 ab, während  $R^4$  im selben Bereich auf das 75fache steigt. Das Produkt aus beiden gibt die theoretische Erwartung in relativem Maß. Theorie und Erfahrung stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

<sup>1</sup> Die Formel gilt nur für große  $R_a/R_i$ , für kleinere Werte ist die eckige Klammer zugleich mit dem Faktor 0,0244 gemäß Abb. 8 zu interpolieren.

Tabelle 6. Transport in Abhängigkeit vom Radius  $R$ , Luft, 710 mm Hg.

Robrradius $R$ cm	0,34	0,42	0,56	0,69	0,81	1,00
Transp. exp. $\text{cm}^3 \text{O}_2/\text{Std.}$ . . .	0,87	1,74	5,97	12,2	24,4	(67)
Transp. exp. relat. . . . .	1	2,00	6,87	14,0	22,2	(75)
$R^4$ relat. . . . .	1	2,02	6,37	14,8	28,0	64,8
Eckige Klammer, relat. . .	1	0,94	0,87	0,81	0,77	0,72

Die *Temperaturabhängigkeit* von  $\tau_0$  drückt sich nach der obigen Formel aus durch  $\frac{\Delta T}{T}$ ; außerdem ist  $\rho_0 \sim \frac{1}{T}$  und für Luft  $\eta \sim (\bar{T})^{0,78}$ . Dieser letztere Exponent steht in Übereinstimmung mit dem Kraftgesetz zwischen den Molekülen der Luft (vgl. Ziff. 3). Daher ist  $\tau_0 \sim \frac{(\Delta T)^2}{\bar{T}^{4,78}}$ . Besonders auffällig ist der riesige Einfluß von  $\bar{T}$ . In Tabelle 7 ist die experimentelle Temperaturabhängigkeit und die theoretische nach der eben angegebenen Formel und unter der Annahme einer Proportionalität mit der absoluten Temperatur des heißen Drahtes angegeben. Diese letztere hat zwar keine physikalische Bedeutung, kann aber in gewissen Grenzen zur Interpolation verwendet werden. Die Werte für  $740^\circ$  sind dabei durch geeignete Wahl des Proportionalitätsfaktors willkürlich zur Deckung gebracht worden.

Tabelle 7. Temperaturabhängigkeit des Transports;  $R = 0,42$  cm Luft.

$T_1$ in $^\circ\text{C}$	$\sim 600^\circ$	$625^\circ$	$650^\circ$	$675^\circ$	$705^\circ$	$740^\circ$
Transp. exp. . . . .	1,67	1,80	1,81	1,94	1,87	2,03
Transp. theor. rel. . . . .	1,79	1,85	1,89	1,93	1,98	2,03
Prop. $T_2$ (in $^\circ\text{K}$ ) . . . .	1,75	1,80	1,85	1,90	1,96	2,03

Die Werte bei  $740^\circ$  sind zur Deckung gebracht.

Bis jetzt wurden nur Relativwerte behandelt. Wir gehen zu den *Absolutwerten des Transportes* über. Für  $R = 0,42$  cm,  $p = 710$  mm Hg ergibt sich für den Anfangstransport  $\tau_1 = 0,21 \cdot 0,79 \cdot \tau_0$  nach Tabelle 6 experimentell  $1,74 \text{ cm}^3 \text{O}_2/\text{Std.} = 0,695 \cdot 10^{-6} \text{ g/sec}^*$ . Zum Vergleich mit der Theorie ist wegen des großen Einflusses von  $k$  in Tabelle 7  $\tau_1$  unter

Tabelle 8. Einfluß des Temperaturmittels.

$$T_1 = 14^\circ\text{C} = 287^\circ\text{K}; \quad T_2 = 689^\circ\text{C} = 962^\circ\text{K}; \quad T = T_1 + k \cdot \Delta T;$$

$$p = 710 \text{ mm Hg}; \quad R = 0,42 \text{ cm}; \quad \text{Luft.}$$

$k$ . . . . .	0	0,10	0,20	0,25	0,30	0,40	0,50
$\bar{T}$ $^\circ\text{K}$ . . . . .	$287^\circ$	$354^\circ$	$422^\circ$	$456^\circ$	$489^\circ$	$557^\circ$	$625^\circ$
$\tau_1 \text{ cm}^3 \text{O}_2/\text{Std.}$ . . .	16,3	5,85	2,61	1,76	1,28	0,68	0,39

\* Würde man nach Gl. [(18), Ziff. 7] berücksichtigen, daß sich während der Bestimmung von  $\tau_1$  bereits eine Konzentrationsschichtung auszubilden beginnt, so ergäbe sich eine Korrektur von etwa 5%.

verschiedenen Annahmen über  $k$  ausgerechnet. Man sieht, daß Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung bestünde, wenn man  $k = 0,25$  setzen würde, während wir später in Ziff. 15 experimentell  $k = 0,18$  in Übereinstimmung mit (20d) finden werden. Danach beträgt der experimentelle Transport nur etwa 60% der theoretischen Erwartung.

**15. Trennschärfe.** Wir befassen uns jetzt mit der Konzentrationsverteilung längs des Trennrohrs im Zustand der EndEinstellung, im Anschluß an die Versuche von CLUSIUS und DICKEL (12). Nach Gl. (21)

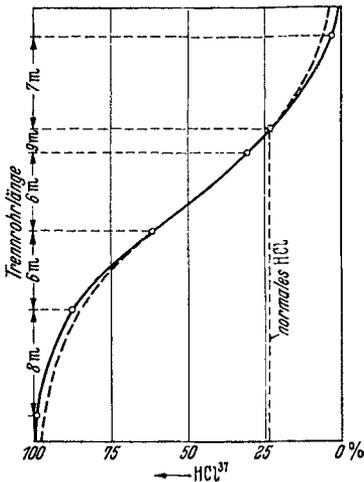


Abb. 14. Abhängigkeit der Konzentration von der Länge für  $\text{HCl}^{35,37}$ . ( $R_a = 0,32$  cm,  $R_i = 0,02$  cm,  $T_2 = 690^\circ$ ). Der Abschnitt von 9 m Länge hatte größeres  $R_a$ . Die ausgezogene Kurve ist gemessen, die gestrichelte ist berechnet mit der aus dem Mittelstück abgeleiteten Trennlänge  $L = 465$  cm.

gilt  $\frac{c(Z)}{1-c(Z)} = \frac{c(0)}{1-c(0)} \cdot e^{Z/L}$ , wobei  $c(0)$  und  $c(Z)$  die Konzentration am Anfang und Ende des Trennrohrs,  $Z$  dessen Länge und  $L$  eine Konstante, die „Trennlänge“<sup>1</sup> ist. Diese Beziehung ist schon von CLUSIUS und DICKEL (12) in etwas anderer Formulierung aufgestellt und auf ihre Richtigkeit geprüft worden. Um die Konzentration einer Komponente von 0,1 auf 0,2% oder von 1 auf 2% zu bringen, benötigt man nach der Gleichung dieselbe Rohrlänge.  $1/L$  kann als „Trennschärfe“ bezeichnet werden. In Abb. 14 ist die theoretische und experimentelle Abhängigkeit der Konzentration als Funktion der Länge des Trennrohrs für  $R_a = 0,42$  cm,  $R_i = 0,02$  cm,  $T_2 = 690^\circ$  C für die Isotopenmischung  $\text{HCl}^{35,37}$  wiedergegeben. Der Verlauf ist bei extremen Konzentrationen etwas steiler als nach den Verhältnissen in der Mitte zu erwarten wäre. Wahrscheinlich rührt das von sekundären Einflüssen her (vgl. Ziff. 21).

Als nächstes Problem behandeln wir die *Abhängigkeit der Trennlänge  $L$*  von den Dimensionen des Trennrohrs und dem Druck des Gases. Für die Versuche (12) wurde wieder die in Abb. 11 wiedergegebene Anordnung mit 93 cm Rohrlänge verwendet. Nach Abwarten der Gleichgewichtseinstellung wurde eine *kleine* Gasprobe entnommen und deren  $\text{O}_2$ -Konzentration durch Gasanalyse bestimmt. Man kann den Unter-

<sup>1</sup> CLUSIUS und DICKEL haben statt  $L$  die „Länge der idealen Trennstufe“  $l_i$  eingeführt. Eine ideale Trennstufe ist ein solcher Trennrohrabschnitt, der der Länge nach den gleichen Konzentrationsunterschied gibt, wie er zwischen warmer und kalter Wand besteht. Die Länge der idealen Trennstufe beträgt (10) für Luft bei  $R = 1,0$  cm und  $T_1 = 15^\circ$ ,  $T_2 = 690^\circ$  C etwa 3 cm. Zwischen  $L$  und  $l_i$  besteht folgender Zusammenhang

$$l_i = L \cdot \alpha \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

schied der gemessenen von der Ausgangskonzentration näherungsweise als Maß für die Trennschärfe verwenden.

Das Ergebnis zeigt Abb. 15. Die Trennschärfe ist bei großen Radien proportional  $R^{-4}$ , bei kleineren Radien bleibt sie gegenüber dieser Beziehung zurück. In ähnlicher Weise wurde auch die Druckabhängigkeit untersucht. Für genügend große Radien und genügend große Drucke ist die Trennschärfe prop.  $p^{-2}$ . Das gilt bei Luft für  $R=1,0$  cm oberhalb etwa 400 mm Hg. Es handelte sich dabei zunächst um empirische Grenzgesetze, die ungültig wurden, sobald sich infolge des Abnehmens der Konvektionsgeschwindigkeit die Rückdiffusion längs des Trennrohrs geltend machte. CLUSIUS und DICKEL konnten diese Beziehungen durch einfache Überlegungen begründen, die auch im Einklang mit der exakten Theorie stehen [Gl. (21 c)].

Die genaue Abhängigkeit der Trennlänge  $L$  ist in Ziff. 7 und 9 theoretisch abgeleitet. Für den Fall des Drahtrohrs, für den genügende Messungen vorliegen, schreibt man zweckmäßig<sup>1</sup>:

$$L = \frac{0,373}{a} \cdot \frac{\bar{T}}{\Delta T} \cdot \ln \frac{R_a}{R_i} \cdot \frac{\left(\ln \frac{R_a}{R_i}\right) - 1,88}{\left(\ln \frac{R_a}{R_i}\right) - 2} \times \\ \times R_0 \cdot \left\{ \left(\frac{R_a}{R_0}\right)^4 + 2 \left(\frac{R_0}{R_a}\right)^2 \right\}.$$

Dabei ist  $R_0$  der in der Fußnote angegebene „günstigste“ Radius, bei dem die Trennlänge ein Minimum wird, vgl. den Text bei (21 a).  $R_0$  hängt über  $\varrho$  und  $D$  stark vom Druck ab; je größer der Druck ist, um so kleiner wird  $R_0$ . Die Abhängigkeit der Trennlänge von  $R_a$  wird im wesentlichen durch die geschweifte Klammer bestimmt. Die erwähnten empirischen Grenzgesetze lassen sich aus der genauen Formel leicht entnehmen.

In Abb. 16 sind die nach der Formel berechneten und die von CLUSIUS und DICKEL gemessenen Trennlängen als Funktion des Druckes für mehrere Rohrradien  $R_a$  eingetragen.  $R_i$  ist stets 0,015 cm. Dabei sind sämtliche berechneten  $L$  mit einem passend gewählten Faktor (1,60) multipliziert und  $\bar{T} = T_1 + 0,18 \cdot \Delta T$  angenommen. Die bis auf den

<sup>1</sup> In (17 c) ist  $\xi$  aus (17 a) eingesetzt [mit den Ergänzungen (20)]. An Stelle von  $\Delta x = R_a - R_i$  wurde  $R_a$  eingeführt, da  $R_i \ll R_a$  sein soll. Der sich so ergebende Nenner von  $\xi$  wurde mit  $R_0$  abgekürzt [vgl. JENSEN (70)]

$$R_0 = 5,57 \cdot \sqrt[3]{\ln \frac{R_a}{R_i} \frac{\ln R_a/R_i - 1}{\ln R_a/R_i - 1,88}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\eta D}{g \varrho} \frac{T}{\Delta T}}.$$

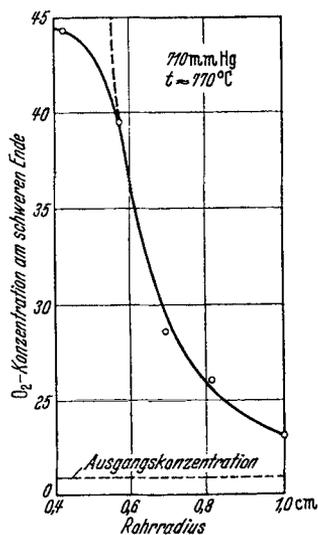


Abb. 15.  
Konzentrationsverschiebung  
(Trennschärfe) in Abhängigkeit  
vom Rohrradius  $R_a$ .

Faktor sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich des allgemeinen Verlaufs zeigt die richtige Wahl des außerordentlich einflußreichen Temperaturmittels und beweist die Richtigkeit der ganzen Theorie. Bei der Berechnung von  $\alpha$  wurde für Luft  $\nu = 7,9$  angenommen (vgl. Ziff. 3, Tabelle 1), also  $\alpha = 0,021$  gesetzt.

Für das Doppelrohr liegen wenige mit der Theorie vergleichbare Messungen vor. Die Druckabhängigkeit für ein Trennrohr mit 0,71 cm Rohrabstand  $R_a = 2,46$  cm;  $R_i = 1,75$  cm wurde von NIER (51) und für

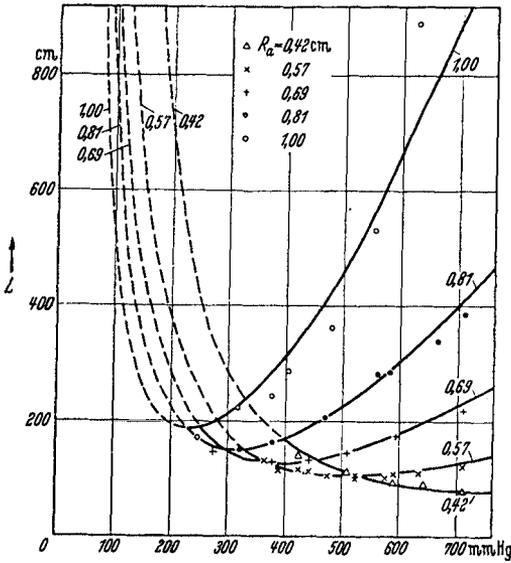


Abb. 16. Trennlänge  $L$  für verschiedene Radien in Abhängigkeit vom Druck bei Luftfüllung.

eines mit 0,95 cm Rohrabstand von TAYLOR und GLOCKLER (58) mit  $\text{CH}_4$ -Füllung untersucht und mit der Theorie verglichen. Es wurde die Verschiebung der Häufigkeit der Isotope  $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{13}$  verfolgt, die mit einem Massenspektrometer ausgemessen wurde. Der Druckbereich umfaßte etwa 0,25—1 Atm. Es ergab sich ein Maximum der Trennschärfe (Minimum von  $L$ ) für 450 mm Hg und 340 mm Hg für den engen und weiten Rohrabstand. Sämtliche gemessenen Konzentrationsverschiebungen stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit mit der theoretischen Erwartung überein, wobei für  $\alpha$  die von NIER gemessenen Werte (vgl. Ziff. 3) verwendet wurden.

Für das Doppelrohr wurde auch der *Energieverbrauch* für die Aufrechterhaltung des Temperaturgefälles mit der Theorie verglichen. Für das NIERsche Rohr, das 7,30 m lang war, mußten 2,75 kW bei knapp  $300^\circ$  Temperaturunterschied aufgewendet werden. Bei evakuiertem Rohr, wo nur Strahlungsverluste eintreten, wurde der gleiche Temperaturunterschied mit 0,75 kW erzielt. Theoretisch ergibt sich für die Gasleitung 2,03 kW. Es besteht also Übereinstimmung mit der Erfahrung. Dabei handelte es sich um ein Rohr, das bei 460 mm Hg Druck die Gewinnung von 148 mg/Tag Gas mit 4,5%  $\text{C}^{13}\text{H}_4$  oder bei 610 mm von 376 mg/Tag mit 3,4% nach der Theorie erwarten läßt.

**16. Einstelldauer.** Die Gesetzmäßigkeiten der Einstellung des Gleichgewichtes sind in Ziff. 11 exakt behandelt. Eine anschauliche Ableitung des  $\sqrt{t}$ -Gesetzes für den Anfang der Einstellung, also während einer Zeit, die klein ist gegenüber der Relaxationszeit — wo also der Transport gleich dem Anfangstransport ist — und für Konzentrationen zwischen 0,20—0,80, soll hier, im Anschluß an CLUSIUS (12), nachgetragen

werden. Das Ergebnis besitzt vor allem Bedeutung für Flüssigkeitstrennrohre. Die Konzentration ändert sich in diesem Bereich in genügender Näherung linear mit der Länge (vgl. das Mittelstück von Abb. 14).

Da sich die Konzentrationsschichtung vom Ende her aufbaut, ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Konzentration und Höhe. Es gibt dann eine gewisse Höhe  $\Delta z$ , bei der eben noch ungeänderte Konzentration  $c_a$  herrscht. An der Stelle  $z = 0$  sei dann die Konzentration  $c_a + \Delta c$ . In der Gassäule von der Höhe  $\Delta z$  wird dann wegen des linearen Konzentrationsverlaufs die Konzentration im Mittel um  $\frac{\Delta c}{2}$  erhöht. Im Fall des drahtgeheizten Trennrohres enthält das Rohrstück dann um  $R^2 \pi \cdot \Delta z \cdot \frac{\Delta c}{2} \cdot \rho(\bar{T})$  mehr reine anzureichernde Komponente. Ebensoviel muß die hereintransportierte Menge  $\tau_1 \cdot t$  ausmachen, wobei  $\tau_1$  der Anfangstransport und  $t$  die Betriebsdauer ist. Daher gilt

$$t = \frac{R^2 \pi \cdot \Delta z \cdot \Delta c}{2 \cdot \tau_1 / \rho(T_0)} \cdot \frac{T_0}{\bar{T}}.$$

Nimmt man nun für das Konzentrationsgefälle  $\frac{\Delta c}{\Delta z} = \frac{c(1-c)}{L}$  an und berücksichtigt, daß  $\tau_1 \sim R^4$  ist, so wird  $t \sim \frac{(\Delta c)^2}{R^2} \cdot \frac{L(R)}{c(1-c)}$ , d. h. die Konzentrationsänderung steigt anfänglich proportional der Wurzel aus der Zeit<sup>1</sup>. Für ein Lufttrennrohr mit  $R_a = 0,42$  cm und 93 cm Länge und mit dem experimentellen Anfangstransport  $\tau_1/\rho = 1,74$  cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/Std. fanden CLUSIUS und DICKEL [(12) S. 441] für Erhöhung der O<sub>2</sub>-Konzentration von 0,209 auf 0,3265 experimentell 1 Std., während die Formel 1,2 Std. liefert. Die Übereinstimmung ist ausreichend. Für den Anfang wurde die quadratische Einstellzeit von CLUSIUS und DICKEL (12) und bei der Trennung von Flüssigkeiten von KORSCHING und WIRTZ (24, 25) gefunden. Die quadratische Abhängigkeit ist eine Näherung für den Anfang des exponentiellen Verlaufs.

Wir gehen zur Prüfung der exakten Abhängigkeit vom Anfang bis zur Endeinstellung über.

Der zeitliche Verlauf der Einstellung wurde von CLUSIUS und DICKEL [(13) S. 460] mit einem Trennrohr von 295 cm Länge und 0,42 cm Radius mit Luftfüllung 70 Std. lang verfolgt. Das Konzentrationsverhältnis zwischen oben und unten nach Erreichen des Gleichgewichts war 4,42. Aus der Abbildung, die ihre Messungen wiedergibt, entnimmt man für die Relaxationszeit  $t_0$  (Zeit, nach der noch  $1/e$  an der Endverschiebung fehlt) 11–12 Std. ab. Berechnet man dagegen  $t_0$  aus (23 g), so findet man rund 10 Std. Dabei wird  $M = 1/5 \cdot$  Rohrinhalt gesetzt [vgl. den Text nach (23 e)] und  $\tau_1 = \tau_0 \cdot c(1-c)$  aus Tabelle 6 entnommen. Die

<sup>1</sup>  $\frac{\Delta c}{\Delta z}$  entspricht dabei gemäß Gl. (18) eigentlich dem Fall, daß die End-einstellung bereits erreicht ist, und ist daher nicht ganz korrekt.

Übereinstimmung ist befriedigend, da am unteren Ende des Trennrohrs noch unberücksichtigte Volumina waren, die  $M$  und damit  $t_0$  vergrößern.

Für die Doppelrohranordnung wurde die zeitliche Einstellung von NIER (51) und von TAYLOR und GLOCKLER (58) verfolgt. Die NIERschen Messungen wurden von BARDEEN (33, 34) mit der Theorie verglichen. Es handelt sich dabei hauptsächlich um die Prüfung der Gl. (23 d) aus Ziff. 11. Abb. 17 gibt die gemessenen Werte und die berechneten Kurven für die NIERsche Anordnung und Methangasfüllung von 400 mm Hg wieder. Die Übereinstimmung ist vorzüglich.

**17. Entnahme und Transport.** Der kontinuierliche Betrieb eines Drahtrohrs ist bereits in Ziff. 13 behandelt. Es bedarf aber noch einiger

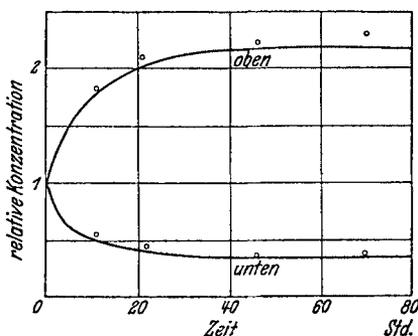


Abb 17. Zeitlicher Verlauf der Einstellung eines Doppelrohrs nach (33), Kurven berechnet, Punkte gemessen.

ergänzender Bemerkungen. Wir nehmen an, es sei eine binäre Mischung in ihre Komponenten ganz oder teilweise zu trennen. Man wird dann in der Praxis nach einer Anordnung trachten, die einen Gasstrom der Ausgangsmischung in eine leichte und eine schwere Fraktion zerlegt. Diese Forderung wird von einem — wenn nötig aus mehreren Teilen bestehenden — Trennrohr erfüllt, in dessen mittlerem Bereich (und zwar dort, wo auch während des Betriebs Aus-

gangsmischung herrscht) frisches Gas zugeführt und an dessen Enden oben eine leichte, unten eine schwere Fraktion entnommen wird (2a). Beide Fraktionen (bzw. beide reinen Isotope) werden dann in *einem* Arbeitsgang gewonnen. Die Betrachtungen der Ziff. 13 beziehen sich nur auf eine Hälfte, z. B. oberhalb der Zuführungsstelle.

Es besteht eine schon von CLUSIUS und DICKEL (12) angegebene Beziehung zwischen zirkulierendem Gasstrom und Transport. Da der zirkulierende Gasstrom seine Dichte fortgesetzt ändert, übersieht man die Verhältnisse besser, wenn man den Gasstrom durch das in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit hindurchtretende Volumen  $g = G_{\text{Zirk}}/\rho$  mißt und den *Volumentransport*  $t_1 = \tau_1/\rho$  verwendet. Zwischen dem auf- und abwärtsströmenden Zweig der Zirkulation herrscht ein Konzentrationsunterschied vom Betrag eines Bruchteils einer Thermodiffusionsstufe  $\Delta c$ , da der Hauptstrom des Gases etwas von den Wänden entfernt verläuft, und daher nur ein Beispiel von  $\Delta c$  ausgenützt werden kann; dieser sei  $\Delta c'$ . Daher ist

$$t_1 = g \cdot \Delta c'.$$

Die genaue Theorie zeigt nach (29), daß für den ebenen Fall

$$\Delta c' = 0,53 \Delta c = 0,53 \cdot c(1-c) \cdot \alpha \cdot \frac{\Delta T}{T}$$

ist.

Nehmen wir nun an, oben werde je Zeiteinheit das Volumen  $v_1$  mit der Konzentration  $c_1$  an *leichter* Komponente und unten das Volumen  $v_s$  mit der kleineren Konzentration  $c_s$  an *leichter* Komponente (schwerer Fraktion) entnommen. Die Konzentrationen beziehen sich also stets auf die leichte Komponente. Damit diese Volumina entnommen werden können, müssen  $v_1(c_1 - c_a)$  cm<sup>3</sup> reine leichte Komponente von der Zufuhrstelle nach oben befördert werden oder  $v_s(c_a - c_s)$  von unten zur Zufuhrstelle. Dabei ist  $c_a$  die Ausgangskonzentration. Diese Beträge müssen gleich dem Transport sein. Für die zu entnehmenden Volumina ergibt sich daher

$$v_1 = \frac{t_1}{c_1 - c_a}; \quad v_s = \frac{t_1}{c_a - c_s}.$$

Die Beziehungen gelten für die *schwere* Komponente, wenn man  $c$  durch  $1 - c$  ersetzt. Bis auf das Vorzeichen ändert sich nichts.

Beispiel: In einem Trennrohr wird aus Luft, die 20,9% Sauerstoff enthält,  $t_1 = 5$  cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/Std. transportiert. Dann können am unteren Ende stündlich  $\frac{5}{1 - 0,209} = 6,32$  cm<sup>3</sup>/Std. reiner Sauerstoff oder z. B.  $\frac{5}{0,40 - 0,209} = 26,2$  cm<sup>3</sup>/Std. 40%iger Sauerstoff entnommen werden.  $\tau_0/\rho$  ist schließlich  $= \frac{\tau_1}{\rho} \cdot \frac{1}{c(1-c)} = 30$  cm<sup>3</sup>/Std.

Falls beide Gase in reinem Zustand gewonnen werden, wird  $v_s : v_1 = (1 - c_a) : c_a$ . Dabei ist im Ausgangsgas  $c_a$  die Konzentration der leichten,  $(1 - c_a)$  die der schweren Komponente. Die Entnahmen stehen dann also im Verhältnis der Ausgangskonzentrationen.

Betrachten wir jetzt die Verhältnisse in Abhängigkeit von der Konzentration. Wie mehrfach erwähnt, ist  $\Delta c$  oder auch  $\Delta c' \sim c(1 - c)$ . Für ein vorgegebenes Trennrohr ist daher der Transport  $\sim g \cdot c(1 - c)$ . Ein Trennrohr, das in seiner ganzen Länge gleich dimensioniert ist und von kleiner Ausgangskonzentration ausgeht, wird daher im ganzen sehr kleinen Transport besitzen. Obwohl die Teile, bei denen höhere Konzentrationen herrschen, auch größeren Transport besitzen würden, so fehlt doch die genügende Nachlieferung von den kleinen Konzentrationen her. Der Anfangsteil wirkt in diesem Fall ähnlich wie eine Einschnürung in einer Wasserleitung. Es ist anzustreben, daß das *gesamte Trennrohr* über die verschiedenen Konzentrationsgebiete hinweg *gleichen* Transport besitzt. Das wird nach CLUSIUS und DICKEL (12) erreicht, indem man gestaffelte Trennröhre aus Abschnitten verschiedener Weite verwendet. Nach Ziff. 14 ist auch für Drahtrohre in guter Näherung  $g \sim R^4$ . Gleicher Transport wird also erzielt, wenn an allen Teilen des Trennrohrs  $t_1 \sim R^4 \cdot c(1 - c)$  gleich groß gemacht wird. Man benützt daher bei großen Konzentrationen enge Röhre, bei kleinen Konzentrationen weite. Die Rohrabschnitte wird man so lang machen, daß der Transport am Anfang und am Ende eines Abschnittes noch nicht allzusehr infolge der veränderten Konzentration verschieden ist. Die Längen der Abschnitte

rechnet man mit Hilfe der zugehörigen Trennlängen  $L$  aus. Im Gebiet kleiner Konzentrationen oder solcher nahe bei 1 bekommen die Rohre erhebliche Länge.

### V. Anwendung des Trennrohrs.

**18. Bauart, Technisches.** Über den Bau und den Betrieb von Trennröhren sollen zunächst einige Tatsachen und Erfahrungen zusammengestellt werden. Wie mehrfach erwähnt, werden Trennröhre teilweise als Drahtrohre ( $R_a \gg R_i$ ), teilweise als Doppelrohre ( $R_a - R_i$  klein) gebaut. Es läßt sich heute noch nicht entscheiden, welche Bauart günstiger ist. Für Doppelrohre spricht der größere Transport im Einzelrohr, für drahtgeheizte Rohre die größere Einfachheit.

Die Heizung des Innenrohrs geschieht meist elektrisch. Für Drahtrohre gibt es kaum eine andere Möglichkeit. Für Doppelrohre kann auch Gasheizung verwendet werden (40), oder die Heizung mit Hilfe des Dampfes einer siedenden Flüssigkeit (19). Auch kann das Innenrohr gekühlt und das Außenrohr geheizt werden (5, 31, 40). Zur Kühlung des äußeren Rohrs dient meist ein Wassermantel. Statt dessen kann auch eine Berieselung mit Wasser benützt werden (40). Bei Doppelrohren kann innen ein Metallrohr, z. B. aus Cu verwendet werden, das durch einen in der Achse gespannten Heizdraht gleichmäßig erwärmt wird (40).

Die Eigentümlichkeit der Temperaturabhängigkeit der Thermodiffusion bringt es mit sich, daß der Trenneffekt dem Quotienten aus dem Temperaturgefälle  $\Delta T$  und der mittleren Versuchstemperatur  $\bar{T}$  proportional ist. Beträgt die Temperatur der kalten Wand  $300^\circ K$  und sei der Temperaturunterschied zwischen kalter und warmer Wand einmal  $700^\circ$ , das zweite Mal  $350^\circ$ , so ist der Trenneffekt im zweiten Fall erst auf 68% gefallen, der Strahlungsverlust des Heizdrahtes dagegen auf 18%. Es ist also durchaus nicht am wirtschaftlichsten, wenn man die Temperatur des Drahtes möglichst hoch wählt.

Alle Verunreinigungen des zu trennenden Gases werden sich mit der Zeit quantitativ am leichten oder schweren Ende sammeln. Verunreinigungen mit stark verschiedenem Molekulargewicht, die insbesondere beim Nachweis der Anreicherung mit der Gaswaage stören, lassen sich fernhalten, wenn man die Entnahme der Proben vom Trennrohrende entfernt, eine gewisse Strecke gegen die Mitte zu vornimmt („Endtrennröhre“) (41). Wenn die Dichteverteilung längs des Trennrohrs durch mehrfache Entnahmen ausgemessen wird, läßt sich unter Umständen die Häufigkeitsverteilung der Bestandteile aus der Dichtekurve ermitteln (42). Wasserdampfspuren werden in HCl auf der schweren Seite abgeschieden. Das ist durch Assoziation mit Wasserdampf zu erklären. Ähnliche Erscheinungen sind auch bei anderen Stoffen möglich.

Verwendet man sehr weite Rohre oder hohe Drucke, so wird die Strömung im Trennrohr turbulent. Die REYNOLDSSche Zahl wächst bekanntlich mit  $p^2$ . Die kritische REYNOLDSSche Zahl ist in Doppel-

rohren wesentlich herabgesetzt gegenüber einer einfachen Gasströmung durch ein Rohr (15). Die Strömung wird daher in Doppelrohren besonders leicht turbulent.

VON ONSAGER und WATSON (27) wurde für Doppelrohre experimentell untersucht, wann Turbulenz eintritt. Dazu wurde die Temperatur des inneren Rohrs bei gleichbleibender elektrischer Heizleistung in Abhängigkeit vom Druck untersucht. Bei Drucksteigerung bleibt die Temperatur zunächst konstant, sinkt aber beim Einsetzen der Turbulenz erheblich ab. Für ein Doppelrohr mit 6 mm Rohrabstand,  $T_1 = 22^\circ$ ,  $T_2 = 300^\circ$  C und Stickstofffüllung setzt die Turbulenz bei etwa 2,4 Atm., für Kohlendioxidfüllung bei 1,4 Atm. ein, für ein Doppelrohr mit 12,5 mm Rohrabstand und Stickstofffüllung schon bei 55 cm Hg. Die kritischen REYNOLDSSchen Zahlen lagen bereits bei 130—170.

SIMON (77) hat eine analoge Untersuchung für ein drahtgeheiztes Rohr von 22 mm Innendurchmesser bei verschiedenen Drahttemperaturen ausgeführt. Er findet, daß die kritische REYNOLDSSche Zahl für die Turbulenzgrenze noch erheblich niedriger liegt als für den Fall der Doppelrohre.

Doppelrohre mit 2 cm Abstand trennen praktisch gar nicht. Bringt man Strömungshindernisse zwischen die Rohre, und zwar konzentrisch zu ihnen, so erhält man Trennung (8).

Trennrohre dürfen nicht in solcher Weise parallel geschaltet werden, daß sie oben und unten kommunizieren. In diesem Fall ist nicht zu vermeiden, daß ein Konvektionsstrom durch beide Rohre zustande kommt (im einen Rohr aufsteigend, im anderen absteigend), der eine neuerliche Vermischung der bereits getrennten Gasmengen zur Folge hat (13).

KRASNY-ERGEN (50) hat sich mit der Frage befaßt, wie ein Trennrohr gebaut werden muß, damit eine vorgegebene Menge einer Isotopenmischung bei gegebener Ausgangs- und Endkonzentration mit den geringsten Kosten gewonnen werden kann. Es werden nur konzentrische Rohre in Betracht gezogen und strenge Richtigkeit der Theorie (15, 30) vorausgesetzt. Es ist vor allem an eine Anwendung dieser Überlegungen auf die Gewinnung von angereichertem  $U^{235}$  gedacht, das nach einer früheren Notiz des gleichen Forschers (49) sich durch Verarbeiten der dampfförmigen Verbindung  $UF_6$  im Trennrohr gewinnen lassen sollte.

Die für eine Trennung aufzuwendenden Kosten beziehen sich einerseits auf den Aufwand für die Heizenergie, andererseits auf die Baukosten der Trennanlage. Diese letzteren werden proportional der Oberfläche der Trennrohre angenommen. Nicht berücksichtigt werden die Kosten des Ausgangsmaterials. Aus seinen Formeln lassen sich die Rohrmaße ausrechnen, 1. für geringsten Energiebedarf, 2. für geringste Oberfläche und 3. für geringste Länge.

Die Maße, bei denen die Summe aus den Kosten für Energieaufwand und für den Bau des Apparats ein Minimum werden, liegen zwischen den Werten für kleinsten Energieaufwand und kleinster Oberfläche. Für eine einstufige Anlage mit konzentrischen Rohren (Rohrabstand  $d$ , mittlerer

Umfang  $U$ , Länge  $L$ , Energieverbrauch  $E$ ), in der  $C^{13}H_4$  auf die 10fache Konzentration gebracht wird, bei einer Produktion von 10 mg/Std. und beim Druck von 1 Atm. ergibt sich

	Geringster Energieaufwand	Kleinste Oberfläche	Kleinste Länge
$d$	0,764 cm	0,66 cm	0,45 cm
$U$	12,5 cm	19,3 cm	61 cm
$L$	28 m	17,4 m	9,3 m
$E$	10,15 kW	10,6 kW	22,8 kW

FARBER und LIBBY (41b) haben untersucht, ob sich das Trennverfahren vielleicht durch Erhöhung des Schwerefeldes (Zentrifugalfeld) verbessern läßt. Sie verwendeten rotierende Scheiben, deren eine geheizt, deren andere gekühlt war. Dieses modifizierte Verfahren kommt vielleicht für gewisse Trennaufgaben der Technik in Frage [vgl. auch KUHN und MARTIN (80)].

**19. Verwendung zur Isotopentrennung.** CLUSIUS und DICKEL (13) haben ihr neues Verfahren zunächst auf die Trennung der Chlorisotope angewendet. Als Trenngas wurde HCl verwendet, da es eine Reihe günstiger Eigenschaften vereinigt. Es kommen nämlich nur die beiden Molekülsorten  $HCl^{35}$  und  $HCl^{37}$  vor, die eine besonders große relative Massendifferenz aufweisen. Außerdem liegt die Dissoziationswärme des Chlorwasserstoffs so hoch, daß hohe Wandtemperaturen und damit hohe Temperaturdifferenzen möglich sind. Der Chlorwasserstoff wurde auf einem Weg erzeugt, bei dem er besonders jod- und bromfrei erhalten wurde. Zum Nachweis der Anreicherung diente eine Schwebewaage, mit der sich die Gasdichte mit Hilfe des Auftriebs bestimmen ließ. Das Verfahren erfordert die genaue Messung desjenigen Druckes, bei dem die Gaswaage sich im Gleichgewicht befindet, zunächst für ein bekanntes Eichgas und dann für das zu untersuchende Gas. Es setzt voraus, daß keine Verunreinigungen mit größerem oder kleinerem Molekulargewicht vorhanden sind.

Die zu untersuchenden Gasproben wurden vor der Messung stets noch besonders gereinigt. Die Molekulargewichte konnten so auf  $\pm 0,02$  bestimmt werden. Von Zeit zu Zeit wurden die durch Gasdichte erhaltenen Werte durch Atomgewichtsbestimmungen kontrolliert, die von HÖNIGSCHMIDT und HIRSCHBOLD-WITTNER (22) durchgeführt wurden. Die Übereinstimmung beider Methoden war ausgezeichnet.

Um die erforderlichen Trennröhlängen abschätzen zu können, wurden Vorversuche mit einem kleinen Trennröhr von 2,95 m Länge und 8,4 mm Durchmesser ausgeführt. Der Heizdraht war 0,4 mm stark und bestand aus Platin. Die Anordnung wurde mit Atmosphärendruck betrieben. Die Drahttemperatur war etwa  $650^\circ C$ . Oben war ein Vorratskolben von 2 l durch eine Konvektionsleitung abgeschlossen. Das Vorratsgas zirkulierte ständig durch das obere Ende des Trennröhrs. Nach 4tägigem

Betrieb wurde unten eine Probe von  $10 \text{ cm}^3$  entnommen, deren Gasdichte auf ein Cl-Atomgewicht von 37,79 schließen ließ, statt normal 35,46. Nach weiteren 2 Tagen wurde 35,84 gefunden. Durch eine Atomgewichtsbestimmung wurde die Verschiebung des Isotopenverhältnisses bestätigt.

Für die Hauptversuche diente die in Abb. 18 wiedergegebene Anordnung, aus der die Einzelheiten zu entnehmen sind. Um den Pt-Draht auf der ganzen Länge zu zentrieren, wurden alle 60 cm durchbohrte Platinscheibchen von 0,2 mm Dicke mit Feingold am Draht angelötet. Der wegen der Ausdehnung des geheizten Drahtes bewegliche untere Kontakt wurde durch Eintauchen eines Kupferstiftes in Quecksilber erhalten. Insgesamt wurde je 1 Rohr von 7 und 8 m und 2 Rohre von je 6 m Länge durchweg mit 8,4 mm Durchmesser verwendet und außerdem noch eines von 9 m Länge mit 12,8 mm Durchmesser. Sie wurden in verschiedener Zusammenschaltung benützt. Die Verbindung vom unteren Ende des einen zum oberen Ende des anderen Rohrs wurde jeweils durch 2 Konvektionsleitungen erzielt, in denen durch Heizen des einen eine dauernde Zirkulation aufrechterhalten wurde. Im allgemeinen wurden beide Isotope gleichzeitig gewonnen. Es wurden 5 Versuchsreihen durchgeführt. Für 2 davon sind die Längen und Konzentrationen an den Rohrschnitten aus Abb. 19 zu entnehmen.

Bei Verwendung von 20 m Rohrlänge konnte aus der normalen Ausgangsmischung über 99%iges  $\text{HCl}^{35}$  und mit 29 m Rohrlänge über 99%iges  $\text{HCl}^{37}$  gewonnen werden. Die genaue Zusammensetzung der reinen Proben wurde aus der chemischen Atomgewichtsbestimmung und aus der Kenntnis der genauen massenspektrographischen Atomgewichte der beiden Isotope abgeleitet. Die Atomgewichte der leichtesten und schwersten Fraktion und die von normalem Chlor, ferner die gewonnenen Mengen bei  $0^\circ$  und 760 mm Hg enthält die folgende Tabelle:

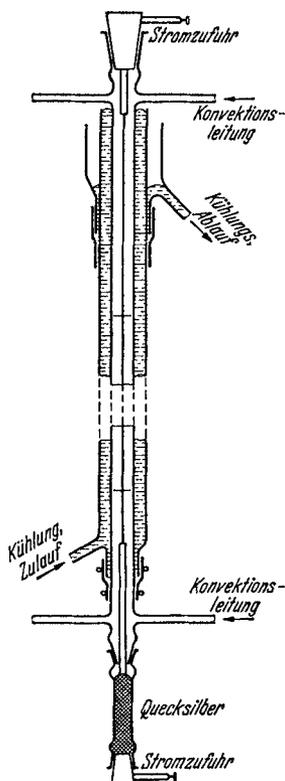


Abb. 18. Trennrohreinheit zur Trennung der Cl-Isotope (nach 13).

Tabelle 9.

	Atomgewicht	Reinheitsgrad	Menge	Atomgewicht des Reinisotops
Leichtestes Cl . . .	34,979	99,6 %	480 $\text{cm}^3$	34,971
Schwerstes Cl . . .	36,956	99,4 %	635 $\text{cm}^3$	36,968
Normales Cl . . .	35,457	d. i. 75,7 % $\text{Cl}^{35}$ + 24,3 % $\text{Cl}^{37}$	—	—

Außerdem wurden noch  $2160 \text{ cm}^3$  über 95%iges  $\text{Cl}^{35}$  und  $300 \text{ cm}^3$  über 93%iges und  $200 \text{ cm}^3$  84%iges  $\text{Cl}^{37}$  gewonnen, abgesehen von anderen weniger stark getrennten Fraktionen.

Eine Betrachtung über den zur Trennung notwendigen Energieaufwand wurde durchgeführt. Für die reversible Entmischung eines Moles

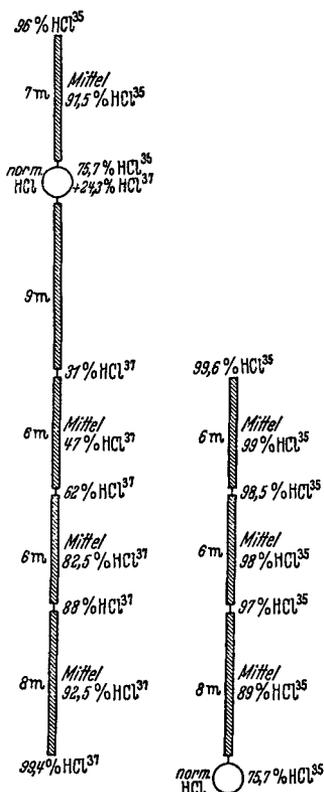


Abb. 19. Schematische Anordnung der Trennrohrreinheiten bei zwei Versuchsreihen zur Gewinnung von reinem  $\text{HCl}^{37}$  und von reinem  $\text{HCl}^{35}$  mit Konzentrationsangaben (nach 13).

$\text{HCl}$  bei Zimmertemperatur ergibt sich thermodynamisch die Arbeit zu  $330 \text{ cal}$  (vgl. Ziff. 12, Fußnote). Tatsächlich gewonnen wurden in je 24 Std. rund  $8 \text{ cm}^3 \text{ HCl}^{37}$  und  $25 \text{ cm}^3 \text{ HCl}^{35}$  bei einem Leistungsaufwand von  $2,5 \text{ kW}$ . Daraus errechnet sich der Aufwand für die Gewinnung eines Moles zu  $3,7 \cdot 10^{10} \text{ cal}$  oder rund  $43000 \text{ kWh}$ . Das entspricht etwa der Verbrennungswärme von  $5 \text{ t}$  Steinkohle. Der Nutzeffekt ist daher  $0,9 \cdot 10^{-8}$ . Zum Vergleich sei der Nutzeffekt bei der elektrolytischen Trennung von schwerem Wasserstoff angegeben: er beträgt etwa  $2 \cdot 10^{-8}$ .

Mit 62%igem  $\text{HCl}^{37}$ , das er von CLUSIUS erhalten hatte, hat MIESCHER (75)  $\text{TlCl}$  hergestellt und dessen Ultraviolettbanden in Emission und Absorption untersucht. Dadurch gelang bei einem Teil der Banden die bisher unmögliche Zuordnung von Banden und Isotopen.

Mit ganz ähnlichen Mitteln gewannen auch andere Forscher angereicherte Chlorisotope. Von KENNEDY und SEABURG (48) wurde  $\text{HCl}^{35, 37}$  für Zwecke der Kernumwandlung teilweise getrennt. Das Trennrohr mit Platinheizdraht war  $7,5 \text{ m}$  lang und hatte  $6,7 \text{ mm}$  Durchmesser, ähnlich wie das von CLUSIUS und DICKEL. Die leichte Fraktion enthielt 95%iges  $\text{HCl}^{35}$ . Mit Hilfe der

angereicherten Proben wurde die Halbwertszeit  $T = 37 \text{ Min.}$  dem Isotop  $\text{Cl}^{38}$  zugeordnet, das aus  $\text{Cl}^{37} (n, \gamma)$  entsteht.

Von SHRADER (56) wurden mit 4 Rohren von je  $3 \text{ m}$  Länge, die ähnlich wie die von CLUSIUS und DICKEL gebaut waren,  $500 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$  gewonnen mit  $43\%$   $\text{Cl}^{37}$ -Gehalt, statt der normalen  $24,2\%$ . Damit wurde der Intensitätswechsel der sonst schwachen  $\text{Cl}^{37} \text{ Cl}^{37}$ -Banden untersucht und für den Kernspin von  $\text{Cl}^{37}$  mit großer Wahrscheinlichkeit  $5/2$  gefunden, ebenso wie für  $\text{Cl}^{35}$ . Auch für die Bestimmung des magnetischen Moments wurde eine solche Fraktion verwendet (57). Außerdem wurden damit Umwandlungsversuche von  $\text{Cl}$  mit Deuteronen durchgeführt (76).

Nach Abschluß der Chlortrennung wandten sich DICKEL und CLUSIUS (41, 41 a) der Gewinnung von  $\text{Ne}^{20}$  und  $\text{Ne}^{22}$  zu. Sie gewannen je 2,5 l der reinen Isotope. Der Einfachheit halber wurde die gleiche Anordnung wie bei HCl verwendet. Eine für Neon optimale Anlage hätte etwas anders dimensioniert werden müssen. Der Betriebsdruck war 1 Atm. Die Anordnung lieferte beim Arbeiten auf schweres Isotop je Woche  $300 \text{ cm}^3 \text{ Ne}^{22}$  (Atomgewicht 22,020) bei 2,9 kW Leistungsaufnahme und beim Arbeiten auf leichtes Isotop  $500 \text{ cm}^3 \text{ Ne}^{20}$  (Atomgewicht 20,005) bei 2,3 kW. Die Kosten für die Trennung belaufen sich für 1 l  $\text{Ne}^{22}$  auf 130 RM, für 1 l  $\text{Ne}^{20}$  auf 52 RM. Dabei ist für 1 kWh 7,6 Pfg., für  $1 \text{ m}^3$  Kühlwasser 14 Pfg. angesetzt und die Kühlwassertemperatur am Anfang zu  $12^\circ$ , am Ende zu  $40^\circ$  angenommen. Mit einer für Neon angepaßten Staffellohranlage und technischen Strompreisen könnten die Trennungskosten etwa um eine Zehnerpotenz erniedrigt werden.

Außerdem wurde eine Neonfraktion gewonnen, in der  $\text{Ne}^{21}$  auf das 10fache der normalen 0,27%igen Konzentration gebracht war, bei  $\text{Ne}^{20} : \text{Ne}^{22} = 3,0 : 6,7$ .

Das Ausgangsgas enthielt 1%  $\text{N}_2$  und 1% He. Es wurde ohne Vorreinigung verwendet, da sich die Verunreinigungen im Trennrohr von selbst an den Enden abscheiden. Das reine Gas wird dann in einigem Abstand vom Ende des Trennrohres entnommen. Die in den „Endtrennrohren“ gesammelten Verunreinigungen werden an den Enden abgezogen. Wegen der technischen Einzelheiten vgl. (41 a). Die Isotopenreinheit betrug 99,7 bzw. 99,8%. Sie wurde von MATTAUCH massenspektrographisch geprüft.

Bei den bisher besprochenen Versuchen bestand das zu trennende Gemisch im wesentlichen aus 2 Komponenten. Als nächstschwierigere Aufgabe wurde von CLUSIUS und DICKEL (39) die Trennung der Kryptonisotope versucht. Kr (Atomgewicht 82,9) besteht aus den Isotopen 78, 80, 82, 83, 84, 86 mit folgenden Prozentsätzen 0,35 : 2,01 : 11,52 : 11,52 : 57,13 : 17,47. Zunächst sollten die beiden *schwersten* und häufigsten Komponenten abgespalten werden. Dazu wurde ein Trennrohr von 27 m Länge verwendet und damit 14 l Kr verarbeitet. Es gelang ein Krypton zu gewinnen, in dem die Komponenten 83, 84, 86 mit den Häufigkeiten 0,2 : 22 : 78 vorhanden waren. Das Häufigkeitsverhältnis der beiden schwersten Bestandteile ist also gegenüber dem normalen Kr umgekehrt. Diese Häufigkeitsverteilung der Isotope wurde massenspektrographisch (von HERZOG und BÖNISCH) ausgemessen (Abb. 20, Spektrogramm 2). Sie stimmte überein mit der Untersuchung in der Schwebewaage, die unter der Voraussetzung, daß nur mehr die Isotope 84 und 86 vorhanden waren, 23 : 77 ergeben hatte. Bei der Weiterführung dieser Versuche (63) gelang es  $500 \text{ cm}^3$  99,5%iges  $\text{Kr}^{86}$  und  $150 \text{ cm}^3$  83%iges  $\text{Kr}^{84}$  zu gewinnen. Abb. 20 gibt unter 3 und 4 Massenspektrogramme für diese Fraktionen wieder.

Von GROTH (19) wurde Xenon einer teilweisen Trennung unterworfen und dabei Vergleiche über die Leistungsfähigkeit des Trennrohrs gegenüber der HERTZ-Pumpe angestellt. Es wurden Trennröhre von 12 und 5 mm Durchmesser bei 2,5 m Länge verwendet. Der Heizdraht bestand aus Wolfram, um hohe Heiztemperaturen zu ermöglichen. Bestimmt wurde der Atomgewichtsunterschied  $\Delta m$  zwischen oberem und unterem Trennröhrende. Der zeitliche Verlauf der Trennung wurde verfolgt. Die günstigste Trennung ergab das Rohr von 5 mm Durchmesser mit der höchsten verwendeten Drahttemperatur von 1750° C. Dabei ergab sich nach 160 Std. ein Atomgewichtsunterschied  $\Delta m = 1,57$ . Der Betriebsdruck war 1 Atm. Bei den Vergleichsversuchen wurden 12 HERTZ-Pumpen bei 2,0 mm Hg betrieben. Nach 40 Std. wurde ein Atomgewichtsunterschied  $\Delta m = 0,5$  erreicht. Daraus ist zu schließen, daß 1 m Trennrohr ebenso wirksam ist wie 12 HERTZ-Pumpen. Bei späteren Versuchen (68) wurde  $\Delta m = 2,95$  erreicht.

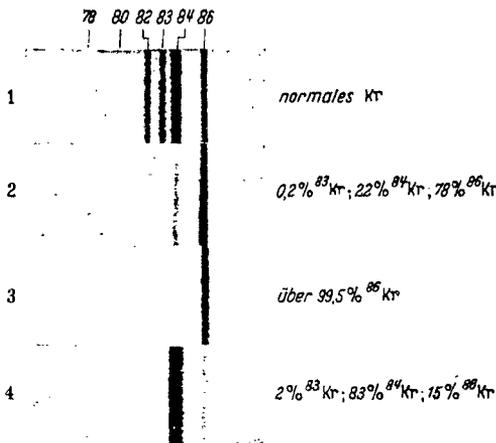


Abb. 20. Massenspektrogramme: 1. von gewöhnlichem Kr, 2. einer Fraktion der beiden schwersten Isotope (39), 3. von 99,5%igem Kr<sup>86</sup> und 4. einer Fraktion mit stark angereichertem Kr<sup>84</sup> (Aufnahmen von HERZOG und BÖNISCH, nach (63).

In ähnlicher Weise wurde von GROTH und HARTECK (44) die teilweise Trennung von Kr vorgenommen. Das Trennrohr war 5,5 m lang und hatte 5 mm Durchmesser. Der Draht bestand aus Wolfram und wurde auf 1500° C geheizt. Der Betriebsdruck war 620 mm Hg. Es wurde beabsichtigt, eine *leichte* Fraktion zu gewinnen. Am unteren Ende des Trennrohrs befand sich ein Vorratsvolumen von 700 cm<sup>3</sup>, oben konnte durch eine Gasschleuse jeweils 3,2 cm<sup>3</sup> entnommen werden. Vom 5. Betriebstage an wurde täglich 1 Schleuse entnommen. Die zusammengefaßten Entnahmen vom 5.—8. Tag lieferten  $\Delta m = 1,51$ , die vom 9. bis 14. Tag 1,74. Der Massenunterschied bezieht sich auch diesmal auf die Abweichung vom normalen Kr.

Mit den X- und Kr-Fractionen wurden (68) Selbstdiffusionsversuche vorgenommen, die für Xenon  $D = 0,044_3$  und für Krypton  $D = 0,093 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$  lieferten. Außerdem wurden die Dampfdrucke untersucht. Bei X waren keine Dampfdruckunterschiede nachweisbar, bei Kr hatte die leichte Fraktion jeweils um 0,3% höheren Dampfdruck. Auch Untersuchungen von Adsorberoberflächen wurden mit Hilfe von X-Fractionen durchgeführt (69).

Weiter wurde von GROTH und HARTECK (20) die Anreicherung der Quecksilberisotope unter Verwendung von Quecksilberdampf als Trenngas versucht. Damit hoher Hg-Druck aufrechterhalten werden kann, muß die Mindesttemperatur im Trennrohr genügend hoch sein. Daher wurde das Trennrohr, das 2,20 m lang war und 7,0 mm Durchmesser hatte, mit einem zweiten Rohr umhüllt und dieses noch in Watte eingepackt. Bei Heizung des Wolframdrahtes auf ungefähr 1800° kam die Trennrohrwand auf etwa 350°. Damit die leichte Fraktion bei niedriger Temperatur abgezapft werden konnte, wurde eine gewisse Menge Argon ins Trennrohr gebracht, das im Betrieb einen Gaspfropf am oberen Ende bildete. In diesen diffundierte das leichte Hg hinein. Nahe dem oberen Ende befand sich eine Rinne, in der sich dieses Quecksilber sammelte. In 60 Std. wurden so 15 g der leichten Fraktion gewonnen. Der Nachweis der Isotopenverschiebung geschah durch Dichtemessung. Dazu wurde die Höhe der Quecksilbersäule unter Atmosphärendruck für gewöhnliches Hg und für die leichte Fraktion verglichen. Es ergab sich für den Atomgewichtsunterschied etwa 0,05 %.

Eine Anreicherung bei sehr kleinen Ausgangskonzentrationen wurde bei Stickstoff von FLEISCHMANN (42) durchgeführt. Angereichert werden dabei die  $N^{14}N^{15}$ -Moleküle, die im natürlichen Stickstoff 0,8% ausmachen. Die  $N^{15}N^{15}$ -Moleküle besitzen nur eine verschwindende Konzentration. Es wurden 2 Rohre von je 12 m Länge mit 9 und 11 mm Durchmesser verwendet, die einzeln oder parallel betrieben werden konnten. In einem ersten Arbeitsgang wurde ein etwa 9,2%iges Gemisch, in einem zweiten Arbeitsgang ein 18%iges Konzentrat gewonnen. Bei einer Betriebszeit von 6 Wochen wurden 770 cm<sup>3</sup> der ersten Anreicherungsstufe und daraus in 2 $\frac{1}{2}$  Wochen 110 cm<sup>3</sup> der zweiten Anreicherungsstufe erhalten. Die Anreicherung wurde einerseits mit einer Schwebewaage, andererseits mit Hilfe des Bandenspektrums nachgewiesen.

Die bisher besprochenen Versuche wurden mit Trennröhren mit dünnem Draht ausgeführt. Mehrere Forscher haben konzentrische Rohre bevorzugt. BREWER und BRAMLEY (5, 6, 7) haben solche Anordnungen besonders mit Hilfe von CH<sub>4</sub>—NH<sub>3</sub>-Mischungen geprüft.

Von NIER (51) wurde eine Anreicherung von C<sup>13</sup>H<sub>4</sub> von 1,1 auf 4,5% bei 400 mm Hg mit einem Trennrohr ( $R_a - R_i = 0,71$  cm,  $R_i = 1,75$  cm) von 7,30 m Länge mit etwa 300° Temperatur des heißen Rohrs und 2,75 kW Leistungsaufwand erzielt. Die zur Prüfung der Theorie angeordneten Versuche sind in Ziff. 15 behandelt.

TAYLOR und GLOCKLER (28, 58) haben eine ähnliche Anlage für C<sup>13</sup>H<sub>4</sub> mit breiterem Rohrabstand ( $R_a - R_i = 0,95$  cm) und 10,9 m Länge gebaut und damit eine Anreicherung auf 3,5% C<sup>13</sup>H<sub>4</sub> erzielt.

WATSON (31, 55, 60, 78) hat mit einer aus 3 Rohren bestehenden Anordnung, die aus konzentrischen Kupferrohren von je 2 m Länge mit  $R_i = 0,635$  cm mit 0,61 cm Abstand zwischen den Rohren gebaut war,

die Isotope von  $\text{CH}_4$  und Ne teilweise getrennt. Die Temperaturdifferenz betrug  $370^\circ$ , der Fülldruck etwas über 1 Atm. Die Anordnung wurde mit einer  $\text{N}_2$ — $\text{CH}_4$ -Mischung geprüft. Dann wurde die Anreicherung von  $\text{C}^{13}\text{H}_4$  versucht. Mit zwei hintereinandergeschalteten Rohren wurde in 4 Tagen das 2,77fache der normalen Konzentration erreicht. Der Energieaufwand betrug 1,3 kW. Davon wurden 800 W für die Wärmeleitung im Gas, 200 W durch Ableitung an den Rohrenden, 200 W für Strahlungsverluste und 100 W für die Konvektionsleitungen, die die Verbindung zwischen beiden Rohren herstellten, verbraucht. Der Nachweis der Anreicherung geschah massenspektrographisch, die Trennwirkung entspricht der theoretischen Erwartung.

Die Anordnung wurde später (78) zur Erzielung einer größeren Trennschärfe auf 6 Cu-Rohre von je 2 m Länge erweitert und noch 1 Doppelrohr aus Glas dahinter geschaltet mit 6 m Länge, 6 mm Durchmesser des inneren Rohres und 4,7 mm Abstand zwischen beiden Rohren. Der Trennfaktor, d. h. das Verhältnis der Isotopenverhältnisse an beiden Enden, war dann bei Methan 31,8. Die Gleichgewichtseinstellung war nach 68 Tagen erreicht. Täglich konnten damit  $67\text{ cm}^3$  Methan mit 20%  $\text{C}^{13}$  oder  $268\text{ cm}^3$  mit 5%  $\text{C}^{13}$  gewonnen werden. Der Leistungsverbrauch war  $6\frac{1}{2}$  kW, der Kühlwasserverbrauch  $4\frac{1}{2}$  l/min.

Ein einziges dieser Rohre genügte zur weitgehenden Trennung von  $\text{Ne}^{20, 22}$ . Das Rohr wurde mit Neon von 1,5 Atm. gefüllt und mit  $400^\circ$  Temperaturunterschied betrieben. Mit dem unteren Ende war ein Volumen von rd.  $300\text{ cm}^3$  durch eine Konvektionsleitung verbunden. Nach 2tägigem Betrieb wurde am oberen Ende Gas entnommen, und zwar etwa  $20\text{ cm}^3/\text{Std.}$  dieser leichten Fraktion, bis der Druck auf 1 Atm. gesunken war. Das mit dem unteren Ende verbundene Volumen wurde durch Schließen von Hähnen abgetrennt. Es enthielt die schwere Fraktion. Durch Untersuchung im Massenspektrographen ergab sich am leichten Ende  $\text{Ne}^{20} : \text{Ne}^{22}$  97,6 : 2,2, am schweren 84 : 15,7. Der  $\text{Ne}^{22}$ -Gehalt war also um den Faktor 6,88 verschieden. Die getrennten Proben wurden für Kernumwandlungsversuche verwendet (53, 55).

SEABORG, WAHL und KENNEDY (55a) haben geprüft, ob die Trennung durch Thermodiffusion und damit im Trennrohr auch bei extrem geringen Konzentrationen ( $10^{-11}$ ) noch möglich ist und ob der Trennfaktor auch dann noch praktisch unabhängig von der Konzentration ist. Sie verwendeten eine Mischung aus Deuterium und radioaktivem Wasserstoff  $\text{H}^3$ . Die Konzentration des letzteren ließ sich aus der Radioaktivität ableiten. Es wurde ein drahtgeheiztes Rohr von 7,5 m Länge und 1,0 cm Durchmesser bei 1 Atm. Fülldruck verwendet und für den Trennfaktor 5,0 gefunden. Vergleichsmessungen mit einer  $\text{H}_2$ - $\text{D}_2$ -Mischung lieferten für den Trennfaktor 30. Das Verhältnis entspricht größenordnungsmäßig der Erwartung aus der Abhängigkeit des Trennfaktors vom Massenunterschied.

WELLES (79) hat 6 Trennrohre von je 3 m Länge hintereinander geschaltet, und zwar waren 3 davon Doppelrohre ( $300^\circ\text{ C}$  Innentemperatur)

und 3 Drahtrohre mit Pt-Draht (700° C Temperatur). Damit wurde O<sup>17</sup> und O<sup>18</sup> angereichert. O<sup>17</sup> wurde auf das 20fache, d. h. auf 0,8% gebracht, O<sup>18</sup> auf das 81fache, d. h. auf 14%. Diese Konzentration wurde nach 115 Tagen Dauerbetrieb erreicht und massenspektrographisch bestimmt. Mit diesen Proben wurden Kernumwandlungsversuche mit Deuteronen ausgeführt.

**20. Trennung von Flüssigkeitsgemischen.** Das Trennrohrverfahren ist keineswegs auf den gasförmigen Zustand beschränkt. Es ist bekannt, daß auch in Flüssigkeitsgemischen in einem Temperaturgefälle Konzentrationsunterschiede auftreten, wie von LUDWIG und von SORET gefunden wurde. Eine Erschwerung besteht bei Flüssigkeiten und Lösungen in dem wesentlich kleineren Diffusionskoeffizienten, außerdem in dem Vorkommen von Polymerisation und Solvatation. Der kleine Diffusionskoeffizient hat sehr große Einstellauern zur Folge.

Von CLUSIUS und DICKEL (10) wurden folgende Versuche ausgeführt: Ein Kasten von 20 mm Breite, 1,5 m Länge und 1 mm Weite wurde oben mit Dampf oder heißem Wasser geheizt, unten mit kaltem Wasser gekühlt. Er wurde geneigt aufgestellt und durch die Neigung die Konvektionsgeschwindigkeit reguliert.

Zunächst wurde eine 0,1 normale NaCl-Lösung eingefüllt. Nach 4 Std. wurde mit  $\Delta T = 80^\circ$  am schweren Ende die 3,6fache Konzentration gefunden. Dann wurde die Trennung einer Azeton-Wassermischung mit 42,2 Mol-% Azeton versucht. Nach 6stündigem Betrieb mit  $\Delta T = 40^\circ$  wurden am schweren Ende nur mehr 6 Mol-% Azeton gefunden. Obwohl Wasser das kleinere Molekulargewicht hat, wandert es also zum schweren Ende, da es polymerisiert ist. Ein weiterer Versuch wurde mit einer H<sub>2</sub>O — D<sub>2</sub>O-Mischung ausgeführt. Nach 8stündigem Betrieb mit 80° wurde am oberen Ende 62,9%, am unteren 64,5% D<sub>2</sub>O gefunden. Dieses Ergebnis wurde durch mehrfache Wiederholung einwandfrei gesichert. Damit wurde erstmalig eine Isotopenverschiebung bei der Anwendung des neuen Trennverfahrens auf Flüssigkeiten nachgewiesen. Der Effekt ist klein trotz des relativ sehr großen Massenunterschiedes, weil Wasser stark polymerisiert.

Eingehender haben sich KORSCHING und WIRTZ (23) mit dem Trennverfahren in Flüssigkeiten befaßt. Sie führten zunächst Versuche mit n-Hexan (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) + CCl<sub>4</sub> bei verschiedenen Abständen zwischen kalter und warmer Wand und verschiedenen Längen durch. Die größte Trennung wurde mit 0,25 mm Plattenabstand bei 1,0 m Länge und  $\Delta T = 40^\circ$  nach 20 Std. Betriebsdauer erhalten. Unten wurden 94%, oben 15% CCl<sub>4</sub> gefunden. Mit einer Mischung von Benzol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) und Chlorbenzol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) ließ sich unter ähnlichen Bedingungen ein Unterschied von 9,5 Vol.-% zwischen oben und unten erzielen.

Bei weiteren Versuchen der gleichen Forscher (24, 25) konnte die Theorie [DEBYE (14)] besonders für die Wahl der optimalen Plattenabstände berücksichtigt werden. Zunächst wurde der zeitliche Verlauf

der Trennung verfolgt. Da die Einstelldauer bei den untersuchten Flüssigkeitsanordnungen nach der Theorie sehr groß sein soll, wurde die Einstellung nur verfolgt für Zeiten, die wesentlich kleiner sind als die bis zu Hunderten von Tagen dauernde Relaxationszeit. Die Konzentrationsänderung erfolgt dann quadratisch mit der Zeit. Die experimentellen Beobachtungen stimmen mit dieser Aussage der Theorie gut überein.

Mit  $\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen von etwa 30%  $\text{D}_2\text{O}$ -Gehalt wurden mit zwei Anordnungen Versuche ausgeführt. Eine Trennvorrichtung mit 90 cm Länge und 0,25 mm Plattenabstand lieferte mit  $\Delta T = 50^\circ$  nach 48 Std. oben 29,8%, unten 34,2%  $\text{D}_2\text{O}$ , also 4,8% Unterschied. Die Gleichgewichtseinstellung, die noch lange nicht erreicht sein konnte, hätte einen 10mal größeren Unterschied ergeben sollen. Eine zweite Vorrichtung mit 10 cm Länge lieferte mit gleichem Abstand und in gleicher Betriebszeit 2,7% Unterschied; sie ist also bei viel geringerer Länge relativ wirksamer. Die Ursache liegt in der sehr viel kleineren Einstellzeit, die nach der Theorie durch eine Relaxationszeit von rund 2 Tagen bestimmt wird. Das Gleichgewicht ist also bereits zu einem großen Bruchteil eingestellt.

Weiter gelang es, die Konzentration in  $\text{ZnCl}_2$ - und  $\text{ZnSO}_4$ -Lösungen zu erhöhen („Sedimentation“ der Salze). Bei  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung 90 cm Länge, 0,6 mm Plattenabstand und 48 Std. Betriebsdauer wurde zwischen oben und unten ein Konzentrationsverhältnis 9,5 erzielt. Auch bei Lösungen schwerer Molekülen wurde Sedimentation nachgewiesen. Bei den  $\text{Zn}$ -Lösungen wurde versucht, Verschiebungen der Isotopenkonzentration von  $\text{Zn}^{64}$ ,  $^{66}$ ,  $^{68}$  zu erhalten. Die beobachteten geringen Isotopenverschiebungen lagen innerhalb der Meßfehlergrenze.

Ähnliche Versuche haben GILLESPIE und BRECK (67) mit konzentrischen Rohren ausgeführt. Sie untersuchten vor allem wässrige Lösungen, die 2 Substanzen gleichzeitig enthalten. Es ergaben sich reproduzierbare Konzentrationsverschiebungen. Es kommt vor, daß durch Änderung des Säuregehaltes der Lösung die Anreicherung ihre Richtung umkehrt.

**21. Sonstige Anwendungen.** Das Trennrohrverfahren hat nach (12) auch Anwendungsmöglichkeiten außer der Isotopentrennung. So dürften sich *azeotrope Gemische* von Flüssigkeiten, die durch Rektifikation nicht ohne weiteres zerlegt werden können, im Dampfzustand in ihre Komponenten aufspalten lassen. Weiter eignet sich das Trennrohr sehr gut zur *Gasreinigung*. So konnte Xenon sehr rasch von allen Gasen niedrigeren Molekulargewichtes befreit werden. Umgekehrt lassen sich Beimengungen, die in einer großen Gasmasse nur spurenweise vorhanden sind, soweit anreichern, daß sie einer analytischen Bestimmung zugänglich werden. Auch lassen sich *gasförmige Assoziate* nachweisen, z. B. bildet sich zwischen  $\text{HCl}$  und Wasserdampf eine lockere Anlagerungsverbindung. Eine interessante Anwendung ergibt sich bei der *Abscheidung von Nebeln*. Es ist manchmal im Laboratorium schwierig, Gasströme von flüssigen oder festen Schwebestoffen zu befreien. Leitet man das Gas durch ein geeignetes dimensioniertes Trennrohr, so können die Gaskolloide quanti-

tativ im unteren Teil des Rohrs aufgefangen werden. Wegen des Größenunterschiedes zwischen den Molekülen des Gases und den Schwebeteilchen ist die Theorie der Thermodiffusion in der Form der Ziff. 2, 3 und 5 nicht mehr anwendbar. Jedoch ergibt sich auch hier im Temperaturgefälle eine dem Thermodiffusionsstrom ganz analoge Wanderung der Schwebeteilchen nach der kalten Seite<sup>1</sup>, die sich nach dem CLUSIUS-Prinzip verstärken läßt und dann zu einer außerordentlich raschen Abscheidung der Schwebeteilchen führt (62).

Um umgekehrt unerwünschte Staubabscheidung, z. B. über Heizungen zu verhindern, muß die erwärmte Luft so geführt werden, daß große Temperaturgradienten an hellen Wänden nicht auftreten können.

Das Trennrohr kann nach FLEISCHMANN (64) auch bei der Dampfdruckmessung reaktionsfähiger Stoffe mit einem Quecksilbermanometer wertvolle Dienste leisten, oder wenn es sich sonst darum handelt, Gase oder Dämpfe trotz eines erforderlichen Druckausgleiches von anderen Stoffen getrennt zu halten. Zur Probe wurde die Methode auf die Messung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von Brom angewendet. Die auf ihren Dampfdruck zu untersuchende Substanz wird als Bodenkörper in das untere Ende eines Drahtrohrs aus Glas gebracht und außerdem Heliumgas eingefüllt. Am oberen Ende des Trennrohrs zweigt ein Rohr ab, das über ein U-Rohr zu einem Hg-Manometer führt. Durch die Trennwirkung schichtet sich das He über den Dampf und bei genügender Länge des Trennrohrs befindet sich unten reiner Dampf vom Sättigungsdruck und oben reines Helium. Dann ist der vom Manometer angezeigte Druck genau gleich dem Dampfdruck des Bodenkörpers. Das zwischen Manometer und Trennrohr geschaltete U-Rohr wird mit flüssiger Luft gekühlt und sichert das Manometer bei unvorsichtigem Hantieren. Die genaue Diskussion zeigt (vgl. unten), daß man mit einem kürzeren Rohr auskommt, bei dem am oberen Ende noch ein gewisser Br-Partialdruck vorhanden ist, ohne daß dadurch merkliche Fehler auftreten. Mit einem Trennrohr von 6 mm Durchmesser und 145 cm Länge ergab sich für Br die richtige Dampfdruckkurve zwischen 1 mm bis 200 mm Hg.

Gasmischungen mit sehr verschiedenem Molekulargewicht zeigen im Trennrohr eine etwas andere Schichtung als Isotopengemische. Der in die Formel für  $L$  eingehende charakteristische Radius  $R_0$  (vgl. Ziff. 15), hängt stark von der Dichte ( $\rho$ ) des Gases im Trennrohr ab und außerdem noch von der inneren Reibung ( $\eta$ ), die aber für die meisten Stoffe von der gleichen Größenordnung ist. Für leichte Gase findet man  $R_0$  sehr viel größer als für schwere. Wird das Trennrohr so dimensioniert, daß für die schwere Seite  $R \sim R_0$  ist, dann ergibt sich dort die Trennlänge  $L$  relativ klein; sie wird aber in der Richtung zur leichten Seite zunehmend größer. Der Konzentrationsverlauf mit der Höhe sieht dadurch ganz anders aus. Abb. 21 a zeigt die Konzentrationsschichtung für Gase mit wenig verschiedenem, b die Schichtung bei sehr verschie-

<sup>1</sup> Eine gaskinetische Behandlung dieses Phänomens findet sich: Z. Physik 27, 1 (1924).

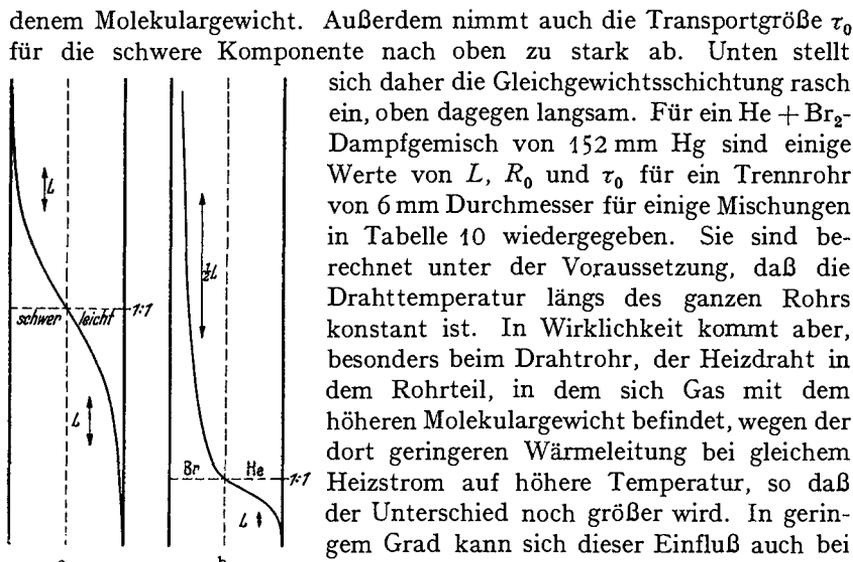


Abb. 21. Konzentrationsverlauf längs eines Trennrohrs. a bei ähnlichem Molekulargewicht (ähnlicher Dichte); b bei sehr verschiedenem Molekulargewicht (verschiedener Dichte);  $L$  charakteristische Länge (vgl. Tabelle 10).

In theoretischer Hinsicht werden Versuche mit dem Trennrohr zur *Zerlegung isomerer und isosterer Gasmische* aufschlußreich sein. Denn wie schon in Ziff. 3 erwähnt, müssen nach der Theorie auch Gemische aus Molekülen mit gleicher Masse, aber mit verschiedenem Kraftgesetz den Thermo-diffusionseffekt zeigen.

Tabelle 10.

Zusammensetzung	$L$	$R_0$	$\tau_0$
100 % He + 0 % Br <sub>2</sub>	14400	7,5 cm	$0,035 \cdot 10^{-8}$ g/sec
90           10	570	—	—
50           50	34,5	0,95	$16,0 \cdot 10^{-8}$ g/sec
0           100	10,2	0,58	$62,0 \cdot 10^{-8}$ g/sec

WALL und HOLLEY (59) haben solche Gasmischungen untersucht. Sie verwendeten ein Trennrohr mit der Bauart als Doppelrohr von 2,74 m Länge mit  $R_i = 1,0$  cm,  $R_a = 1,76$  cm. Für 6 Gaspaare wurde der Konzentrationsunterschied zwischen oben und unten jeweils bei mehreren Mischungsverhältnissen bestimmt. Die größte Trennung trat auf bei CO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Molekulargewicht 28). Bei einer Ausgangsmischung von nahezu 1:1 betrug die Verschiebung 7,4%. CO ist ein sehr hartes, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ein sehr weiches Molekül. Die weicheren Moleküle gehen nach unten. Bei den gewählten Trennrohrabmessungen wäre die Konzentrationsverschiebung bei einem Molekulargewichtsunterschied von einer Atomgewichtseinheit, aber gleichem Kraftgesetz geringer gewesen.

Eine Trennung von Gasen mit gleichem Atomgewicht erzielten auch CLUSIUS und Mitarbeiter (73) bei He und D<sub>2</sub>. Das verwendete Trennrohr hatte wegen der geringen Dichte ziemlich große Durchmesser (etwa 12 bis 20 mm, Druck 1/2 bzw. 1 Atm.). Mit Drahttrennröhrchen von 3 m Länge und etwa 1000° K Drahttemperatur wurden leicht Konzentrationen von 60% He oben und 40% He unten erreicht.

## Literaturverzeichnis.

1. ENSKOG, D.: Physik. Z. **12**, 538 (1911). — Diss. Uppsala 1917. — Ann. Physik **3**, 629 (1929). — Philosophic. Mag. **7**, 1 (1929).
2. CHAPMAN, S.: Proc. roy. Soc. Lond. A **93**, 1 (1917). — Philosophic. Mag. **48**, 593 (1924).
- 2a. CLUSIUS, K.: DRP. 701016, Klasse 12e, Gruppe 3<sub>04</sub> (5. 4. 38).
3. — u. G. DICKEL: Naturwiss. **26**, 546 (1938).

## 1939.

4. ATKINS, B. E., R. E. BASTICK and T. L. IBBS: Proc. roy. Soc. Lond. A **172**, 142.
5. BRAMLEY, A. and A. K. BREWER: Science (N. Y.) **90**, 165.
6. BREWER, A. K. and A. BRAMLEY: Physic. Rev. **55**, 590.
7. — — J. Chem. Physics **7**, 553.
8. — — J. Chem. Physics **7**, 972.
9. CLUSIUS, K. u. G. DICKEL: Naturwiss. **27**, 148.
10. — — Naturwiss. **27**, 149.
11. — — Naturwiss. **27**, 487.
12. — — Z. physik. Chem. (B) **44**, 397.
13. — — Z. physik. Chem. (B) **44**, 451.
14. DEBYE, P.: Ann. Physik **56**, 284.
15. FURRY, W., R. JONES and L. ONSAGER: Physic. Rev. **55**, 1083.
16. GILLESPIE, L. J.: J. Chem. Physics **7**, 438.
17. — — J. Chem. Physics **7**, 530.
18. VAN DER GRINTEN, W.: Naturwiss. **27**, 317.
19. GROTH, W.: Naturwiss. **27**, 260.
20. — u. P. HARTECK: Naturwiss. **27**, 584.
21. HELLUND, E. J. and E. A. UEHLING: Physic. Rev. **56**, 818.
22. HÖNIGSCHMIDT, O. u. F. HIRSCHBOLD-WITTNER: Z. anorg. u. allg. Chem. **242**, 222.
23. KORSCHING, H. u. K. WIRTZ: Naturwiss. **27**, 110.
24. — — Naturwiss. **27**, 367.
25. — — Z. Elektrochem. **45**, 662.
26. NIER, A. O.: Physic. Rev. **56**, 1009.
27. ONSAGER, L. and W. W. WATSON: Physic. Rev. **56**, 474.
28. TAYLOR, T. I. and G. GLOCKLER: J. Chem. Physics **7**, 851.
29. WALDMANN, L.: Naturwiss. **27**, 230.
30. — Z. Physik **114**, 53.
31. WATSON, W. W.: Physic. Rev. **56**, 703.
32. WIRTZ, K.: Naturwiss. **27**, 369.

## 1940.

33. BARDEEN, J.: Physic. Rev. **57**, 35.
34. — Physic. Rev. **58**, 94.
- 34a. BIJL, A.: Nederl. Tijdschr. Natuurkde **7**, 147.

35. BROWN, H.: *Physic. Rev.* **57**, 242.
36. — *Physic. Rev.* **58**, 661.
37. CHAPMAN, S.: *Nature (Lond.)* **146**, 431.
38. — *Nature (Lond.)* **146**, 607, 747.
39. CLUSIUS, K. u. G. DICHEL: *Naturwiss.* **28**, 711.
40. — u. H. KOWALSKI: *Chem. Fabrik* **13**, 304.
41. DICHEL, G. u. K. CLUSIUS: *Naturwiss.* **28**, 461.
- 41a. — — *Z. physik. Chem. B* **48**, 50.
- 41b. FARBER, M. u. W. F. LIBBY: *J. Chem. Physics* **8**, 965.
42. FLEISCHMANN, R.: *Physik. Z.* **41**, 14.
43. FRANKEL, S. PH.: *Physic. Rev.* **57**, 661.
44. GROTH, W. u. P. HARTECK: *Naturwiss.* **28**, 47.
45. HELLUND, E. J.: *Physic. Rev.* **57**, 319, 328.
46. JONES, R. C. and W. H. FURRY: *Physic. Rev.* **57**, 547.
47. — — *Physic. Rev.* **58**, 111.
48. KENNEDY, J. W. and G. T. SEABORG: *Physic. Rev.* **57**, 843.
49. KRASNY-ERGEN, W.: *Nature (Lond.)* **145**, 742.
50. — — *Physic. Rev.* **58**, 1078.
51. NIER, A. O.: *Physic. Rev.* **57**, 30.
52. — — *Physic. Rev.* **57**, 338.
53. POLLARD, E. and W. W. WATSON: *Physic. Rev.* **57**, 567; **58**, 12.
54. SCHMAHL, N. G. u. J. SCHEWE: *Z. Elektrochem.* **46**, 203.
55. SCHULTZ, H. L. and W. W. WATSON: *Physic. Rev.* **58**, 1047.
- 55a. SEABORG, G. T., A. C. WAHL u. J. W. KENNEDY: *J. Chem. Physics* **8**, 639.
56. SHRADER, E. F.: *Physic. Rev.* **58**, 475.
57. — S. MILLMAN and P. KUSH: *Physic. Rev.* **58**, 925.
58. TAYLOR, T. I. and G. GLOCKLER: *J. Chem. Physics* **8**, 843.
59. WALL, F. T. and C. H. HOLLEY jr.: *J. Chem. Physics* **8**, 348 u. 349.
60. WATSON, W. W.: *Physic. Rev.* **57**, 899.
61. WESTHAVER, J. W. and A. K. BREWER: *J. Chem. Physics* **8**, 314.

## 1941.

62. CLUSIUS, K.: *Z. VDI-Beih. Verfahrenstechnik* **1941**, Nr 2.
63. — u. G. DICHEL: *Naturwiss.* **29**, 560.
64. — W. KÖLSCH u. L. WALDMANN: *Z. physik. Chem. A* **189**, 131.
65. CHAPMAN, S.: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **117**, 38.
66. FLEISCHMANN, R.: *Naturwiss.* **29**, 485.
67. GILLESPIE, L. J. and S. BRECK: *J. Chem. Physics* **9**, 370.
- 67a. GREW, K. E.: *Proc. roy. Soc. Lond.* **178**, 390.
68. GROTH, W. u. P. HARTECK: *Z. Elektrochem.* **47**, 167.
69. — — *Naturwiss.* **29**, 535.
- 69a. HEATH, H. R., T. L. IBBS and N. E. WILD: *Proc. roy. Soc. Lond.* **178**, 380.
70. JENSEN, H.: *Angew. Chem.* **54**, 405.
71. — u. L. WALDMANN: *Naturwiss.* **29**, 467.
72. JONES, R. C.: *Physic. Rev.* **59**, 688 u. 1019.
73. KOWALSKI, H., L. WALDMANN u. K. CLUSIUS: *Z. physik. Chem. B* (erscheint demnächst).
74. MEIXNER, J.: *Ann. Physik* **39**, 334.
75. MIESCHER, E.: *Helvet. physica Acta* **14**, 148.
76. SHRADER, E. F. and E. POLLARD: *Physic. Rev.* **58**, 199; **59**, 277.
77. SIMON, R.: *Physic. Rev.* **60**, 172.
78. WATSON, W. W.: *Science (N. Y.)* **93**, 473.
79. WELLES, S. B.: *Physic. Rev.* **59**, 679 u. 920.
80. KUHN, W. u. H. MARTIN: *Z. physik. Chem. A* **189**, 219.

# Kristallphosphore.

Von K. BIRUS, Berlin<sup>1</sup>.

Mit 36 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung; Begriff der „Kristallphosphore“ . . . . .	183
II. Oxyde, Sulfide und Selenide; Systeme mit atomar eingelagertem Aktivator . . . . .	189
A. ZnS, (Zn,Cd)S, CdS, ZnO (Blende- bzw. Wurtzitgitter) . . . . .	189
B. LENARD-Phosphore (Erdalkalioxyde, -sulfide und -selenide) . . . . .	201
III. Kristallphosphore mit isomorph eingebautem Aktivator. . . . .	207
A. Vorwiegend mit Mangan aktivierte Stoffe (Silikate, Borate usw., ZnSMn) . . . . .	207
B. Schwermetallaktivierte Alkalihalogenide . . . . .	216
IV. Andere kristallphosphorartige Systeme . . . . .	219
V. Physik der Kristallphosphore . . . . .	222
A. Spontanleuchten und Phosphoreszenz; Kinetik des Leuchtvorganges . . . . .	222
B. Absorptions- und Emissionsspektrum; Termschema . . . . .	235
C. Leuchtmechanismus und Quantenausbeute; Temperaturabhängigkeit. . . . .	247
D. Anregung durch Korpuskularstrahlen . . . . .	254
VI. Schluß; Systematischer Überblick . . . . .	259
Literaturverzeichnis . . . . .	262

## I. Einleitung; Begriff der „Kristallphosphore“.

1. Das Leuchten der Kristallphosphore stellt eine der am längsten bekannten Lumineszenzerscheinungen<sup>2</sup> dar, ist aber bis heute eine der rätselvollsten geblieben. Frühzeitig gewannen auch die Physiker — als

<sup>1</sup> Für eine Anzahl grundsätzlicher und klärender Aussprachen bin ich Herrn Prof. F. HUND, für die Durchsicht des gesamten Manuskripts und viele Verbesserungsvorschläge Herrn Dr. R. ROMPE sehr zu Dank verpflichtet, außerdem mehreren anderen Fachgenossen für Hilfe bei der Korrektur.

<sup>2</sup> Nach chinesischer Überlieferung haben die Japaner schon vor mehr als 1000 Jahren Gemälde herstellen können, die bei Tage unsichtbar waren und nachts leuchteten. Um 1600 hat in Bologna der Schuhmacher Vincens Cascariolo den ersten BaS·(Bi?)-, im Jahre 1674 der sächsische Amtshauptmann Christian Adolf Baldewein den ersten CaO·Cu-Phosphor bereitet. Leuchtfähiges Zinksulfid hat im Jahre 1866 als erster der Franzose Sidot hergestellt („Sidotblende“, ZnS·Cu). Alle diese Phosphore sind durch Sonnenlicht erregbar! Eingehende Beschreibung finden die Phosphoreszenzerscheinungen auch in GOETHE'S „Farbenlehre“.

einer der ersten wohl BECQUEREL<sup>1</sup> — Interesse an „Fluoreszenz und Phosphoreszenz“ der „Leuchtsteine“, und im Laufe der Jahrzehnte wurde dann eine fast unübersehbare Fülle von Einzelerfahrungen beschrieben und durch Hilfsvorstellungen zusammenfassend gedeutet; es gelang jedoch nicht, an die sich stürmisch entwickelnde Atomtheorie Anschluß zu finden. Zwar erwiesen sich deren Begriffsbildungen, so vor allem die Lichtquantenvorstellung selber, auch bei der Deutung vieler Eigenschaften der Phosphore als sehr nützlich und fruchtbar — dasselbe war übrigens auch umgekehrt der Fall —, aber ihre Anwendbarkeit blieb doch auf Teilerkenntnisse und oft auf bloße Analogien beschränkt. Eine einheitliche und lückenlose Deutung der Gesamterscheinung erscheint erst möglich, seit die moderne Theorie des festen Zustandes die Voraussetzungen für ein eingehendes auch theoretisches Verständnis der allgemeineren Zusammenhänge geschaffen hat; eine solche Deutung muß andererseits einem besonders in den letzten 5 Jahren rapide angewachsenen Tatsachenmaterial gerecht werden, auf dessen kritische Zusammenstellung daher der größte Wert zu legen ist.

Nach Vorbereitung durch HOMBERG, VERNEUIL (der die Zusammensetzung der „BALMAINSchen Leuchtfarbe“ —  $\text{CaS} \cdot \text{Bi}^2$  — aufklärte) und LECOQ DE BOISBAUDRAN erkannte vor einem Menschenalter als erster LENARD (1889, 1904<sup>3</sup>) mit Sicherheit die grundsätzliche Wichtigkeit eines geringen Fremdmittelgehaltes für die Leuchtfähigkeit der von ihm fast ausschließlich untersuchten Oxyde und Sulfide der Erdalkalien und die praktische Bedeutung der sog. Schmelzmittel für die „Präparation“ besonders lang nachleuchtender Phosphore. LENARD präziserte auch den Begriff der „Phosphoreszenz“ — die den Kristall-, „Phosphoren“, obwohl sie nur eine Teilerscheinung der an diesen zu beobachtenden Lumineszenz-Phänomene darstellt, den Namen gegeben hat — als eines sättigbaren und „einfrierbaren“ Nachleuchtens langer Dauer, das dem Auge nach Abschalten der erregenden Strahlung erkennbar bleibt, und wies ferner auf einleuchtende Zusammenhänge mit der lichtelektrischen Leitfähigkeit der von ihm erforschten Stoffe hin. Die chemisch-präparative Weiterentwicklung der LENARDSchen Versuche erfolgte dann im wesentlichen durch TIEDE (97) und SCHLEDE (85), die auch auf die Bedeutung des Gitterbaus für die Leuchtfähigkeit aufmerksam machten. TOMASCHEK (99), der zunächst die LENARDSchen Vorstellungen über den

<sup>1</sup> ED. BECQUEREL (La lumière, ses causes et ses effets. Paris 1867) entdeckte — mit dem von ihm konstruierten Phosphoroskop — bereits das hyperbolische Abklinggesetz der Kristallphosphore ( $I = I_0 \cdot t^{-\alpha}$ ), konnte allerdings seine physikalische Bedeutung natürlich nicht ermessen.

<sup>2</sup> Die Kennzeichnung der Phosphorzusammensetzung erfolgt allgemein durch Anfügen des chemischen Symbols des „Aktivatorelements“ an das der Grundsubstanz, und zwar auch dann, wenn der Aktivator isomorph eingebaut ist und die mineralogisch richtige Bezeichnung z. B. an Stelle von  $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$  eigentlich  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{S}$  lauten müßte. Prozentangaben beziehen sich auf die (molare) Konzentration des Aktivators.

<sup>3</sup> LENARD u. KLATT: Ann. Phys. (3) 38, 90 (1889); (4) 15, 225 f. (1904).

Leuchtmechanismus der Kristallphosphore weiterzubilden suchte, verdankt man die grundlegende Erkenntnis, daß die anregende Absorption und die Emission an räumlich getrennten Stellen des Phosphors erfolgen können. Daran anknüpfend wies als erster RIEHL (73) nach, daß am Anregungsvorgang auch die Grundsubstanz, das „Grundgitter“ teilnimmt und daß die Energie daher über viele Netzebenen hinweg an die Aktivatoren muß wandern können, welche (im Falle der Zinksulfidphosphore) als im „Zwischengitterraum“ eingebaute Atome erkannt wurden. Gleichzeitig wurden auch die außerordentlichen — auf der Wirksamkeit schon geringster, oftmals dicht an der chemisch-analytischen Nachweisbarkeitsgrenze liegender Fremdmetallspuren<sup>1</sup> beruhenden — präparativen Schwierigkeiten im technischen Großversuch überwunden und der Weg zu einer umfassenden Erforschung damit frei.

Seitdem hat, zumal sich gleichzeitig auch die technische Bedeutung der Kristallphosphore („Leuchtstoffe“) in unvorhergesehenem Maße gesteigert hat, eine Fülle von Arbeiten in aller Welt deren Eigenschaften und die Wirkungsweise der in ihnen stattfindenden Lumineszenzvorgänge behandelt. Dabei hat sich außer einer schon recht weitgehenden Klärung des Leuchtvorganges selber auch eine Anzahl ganz unerwarteter physikalischer Gesichtspunkte ergeben, die über den feineren Aufbau der festen Materie — etwa in dem Sinne, daß sich die in die kristallisierten Grundsubstanzen eingebauten Fremdmetallatome oder -ionen, die sog. Aktivatoren, wie die „Sonden“ im Plasma von Gasentladungen verhalten — grundsätzlich neuen Aufschluß erhoffen lassen. Allerdings muß sich die vorliegende Darstellung, dem derzeitigen Entwicklungsstande des Gebietes entsprechend, zunächst fast ausschließlich auf die Charakteristiken dieser „Sonden“ bzw. deren richtige Deutung und Zurückführung auf die zugrunde liegenden Elementarprozesse beschränken. Die erhoffte Nutzbarmachung der so gewonnenen Vorstellungen durch neue und eingehendere Einzelerkenntnisse und deren Anwendung liegt noch ganz in der Zukunft. Über bereits vorliegende Ergebnisse des „Linienfluoreszenzverfahrens“ siehe Arbeit TOMASCHEK.

2. „Kristallphosphore“ sind Stoffe, die wesentlich nur im kristallisierten Zustand leuchtfähig sind<sup>2</sup>, bei denen sich also der Emissionsvorgang nicht innerhalb eines definierten, auch in Lösung oder im

<sup>1</sup> Beispielsweise ist zur Aktivierung von 1 g ZnS bereits die in 50 g gewöhnlichem destillierten Wasser enthaltene Kupfermenge ausreichend.

<sup>2</sup> In Ausnahmefällen — gewissermaßen „zufällig“ — jedoch auch im Glaszustand oder in Lösung; so z. B. die Mn-aktivierten Silikate und Borate als Gläser, die eine der kristallinen sehr ähnliche Atomanordnung zu haben scheinen; die Tl- und Sn-aktivierten Halogenide der Alkalien auch in Lösung, und zwar wenn bei geeigneter Halogenionenkonzentration sich Komplexe ausbilden, die vermutlich ebenfalls den im Kristallzustande vorliegenden Atomkonfigurationen weitgehend entsprechen (s. Anm. 1, S. 219). Die Emission der lumineszenzfähigen Gläser bzw. Lösungen ist aber stets wesentlich weniger intensiv als die der entsprechenden kristallisierten Systeme, insbesondere aber wird an ihnen nie Phosphoreszenz (einfrierbares Dauerleuchten) beobachtet.

Gaszustand existenzfähigen Moleküls oder Molekülions [wie z. B.  $\text{UO}_2^{++}$ ,  $\text{Pt}(\text{CN})_4^-$ , organische Moleküle] bzw. im Innern eines Atoms oder Atomions (z. B.  $\text{Sm}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ) abspielt, sondern an die Mitwirkung eines größeren (Kristall-) Bereiches gebunden ist. Allerdings ist nur die Gruppe der Wolframate, Molybdate und Vanadate, bei denen die Leuchtfähigkeit an eine bestimmte Gitterstruktur gebunden zu sein scheint, auch im vollkommen reinen Zustande lumineszent<sup>1</sup> (s. S. 220/21); bei allen anderen wird die Leuchtfähigkeit erst durch den Einbau kleiner Mengen bestimmter Schwermetalle („Aktivatoren“) hervorgerufen, wobei auch das Absorptionsspektrum charakteristische Veränderungen erfährt.

Diese Aktivatoren können entweder als Ionen die Kationen des Grundgitters „isomorph“ ersetzen (Substitutions-Mischkristalle) oder als Atome in natürliche Gitterzwischenräume („Zwischengitterraum“) eingelagert sein (Einlagerungsmischkristalle). Das letztere ist vor allem bei den mit Cu, Ag, Au und Zn (Cd) aktivierten Zink- und Zinkcadmiumsulfiden der Fall; ferner wahrscheinlich auch bei allen anderen Sulfiden, Oxyden und Seleniden der 2. Vertikalreihe des Periodischen Systems (P.S.). Hauptvertreter der isomorph eingebauten Aktivatoren ist das Mangan, das außer im ZnS vor allem in den Silikatphosphoren, sowie in Germanaten, Boraten und Phosphaten der 2. Gruppe und in schichtengitterartig aufgebauten Halogeniden Leuchtfähigkeit hervorruft; mehr oder weniger „isomorpher“ Einbau muß auch bei den POHLschen, mit Cu, Ag, Tl, Sn und Pb aktivierten Alkalihalogeniden angenommen werden<sup>2</sup>. — Die Vermutung, daß die Aktivatoren an die „Lockerstellen“ (SMEKAL) angelagert sein könnten, hat RIEHL experimentell widerlegen können (74).

In mancher Hinsicht müssen auch die mit  $\text{Sm}^{+++}$  und anderen Ionen seltener Erden aktivierten LENARD-Phosphore als „Kristallphosphore“ bezeichnet werden; über die Art und Weise des Einbaues dieser speziellen „Aktivatoren“ besteht jedoch noch keine Klarheit (siehe dazu Arbeit TOMASCHEK).

3. Die Photoanregung der Kristallphosphore erfolgt ebensogut im Wellenlängenbereich der aktivatorunabhängigen Reinkristallabsorption („Grundgitterabsorption“) wie in deren durch den Aktivatorgehalt charakteristisch verstärktem „langwelligem Ausläufer“. Isomorph eingebaute Aktivatoren (Ionen) weisen daneben häufig langwellige Eigenabsorptionsbanden auf, in denen ebenfalls Lumineszenz, aber meist kein einfrierbares Nach-

<sup>1</sup> Bei tiefer Temperatur allerdings noch eine Reihe anderer Stoffe, vor allem Salze des zweiwertigen Mangans, das in dieser Hinsicht anscheinend eine Mittelstellung zwischen den Ionen der Seltenen Erden (S.E.) bzw. des Chroms und den übrigen Aktivatormetallen einnimmt.

<sup>2</sup> Das Wort „isomorph“ wird in diesem Bericht stets zur Kennzeichnung substitutionsmischkristall-artigen Einbaus eines meist nur einige Prozent oder weniger betragenden Anteils fremder (Kat-)Ionen angewendet, und zwar auch dann, wenn die Fremdkomponente im reinen Zustande keineswegs mit der Grundsubstanz isomorph ist.

<sup>3</sup> Siehe Anm. 1, S. 219.

leuchten (Phosphoreszenz) erregt werden kann. Die Anregung des leuchtfähigen Systems erfolgt dabei vermutlich, ähnlich wie etwa bei Farbstoff- und anderen organischen Molekülen anzunehmen, durch Energieübertragung über innere Freiheitsgrade; eine äußerlich nachweisbare Ladungsbewegung findet nicht statt. Ein solcher Lumineszenzvorgang sei — auch wenn er in einem Kristallphosphor stattfindet und obwohl die dabei emittierte Strahlung spektral meist mit der z. B. im Grundgitter angeregten völlig identisch ist — im Sinne der PERRIN-PRINGSHEIMSchen Definition<sup>1</sup> als „Fluoreszenz“ bezeichnet, da seine Dauer anscheinend allein durch die Übergangswahrscheinlichkeit innerhalb des Aktivatorions bzw. durch die Häufigkeit der Stöße 2. Art bestimmt wird. Allgemein gilt das jedoch auch für einen „monomolekular“ verlaufenden, also nach einem Exponentialgesetz abklingenden Emissionsvorgang keineswegs, insbesondere dann nicht, wenn die Anregung außerhalb des Aktivatorions erfolgt ist oder sonst eine stärkere Wechselwirkung mit den umgebenden Kristallbereichen vorliegt („Spontanleuchten“)<sup>2</sup>.

In vielen Fällen — insbesondere bei kurzweiliger Photo- und bei Elektronenstrahlanregung — ist nun das Leuchten der Kristallphosphore überhaupt mit einem Rekombinationsvorgang verknüpft. Die Abklingkurve ist dann nicht durch eine Exponentialfunktion, und natürlich auch nicht durch eine willkürliche Summe von mehreren solchen darstellbar, sondern besitzt hyperbolischen Charakter; ihre Form ist von der „Anregungsdichte“ abhängig, z. B. also vom Absolutwert der pro Zeit- und Raumeinheit absorbierten anregenden Strahlungsenergie. Die rekombinierenden Partner sind, wie für das langdauernde Nachleuchten (die „Phosphoreszenz“) bereits LENARD vermutete, Elektronen und „Elektronenlöcher“, z. B. positive Ionen.

Für das „Spontanleuchten“<sup>2</sup> gilt das allerdings ohne Einschränkung nur bei den in Kap. II zu beschreibenden Sulfiden, Oxyden usw.; die in Kap. III behandelten Stoffe — z. B. die Silikatphosphore — haben

<sup>1</sup> Von dieser Definition wird hier jedoch in anderer Hinsicht abgewichen, z. B. insofern als nicht jede „einfrierbare“, an die Existenz „metastabiler“ Zustände gebundene Lumineszenz als Phosphoreszenz bezeichnet wird, sondern nur die mit Rekombinationsvorgängen und Photoleitfähigkeit verknüpfte. Ferner wird der Begriff des „Spontanleuchtens“ (s. u.) neu eingeführt, für welches gleichfalls die häufig einer Rekombination entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit eines größeren Gitterbereiches charakteristisch ist.

<sup>2</sup> „Spontanleuchten“ nannte RIEHL das (von LENARD — ohne Oberbegriff — bei langweiliger Anregung als Momentanleuchten, bei kurzweiliger als UV-Prozeß bezeichnete) rasch ( $\sim 10^{-2}$  sec) und ohne Mitwirkung von Wärmeenergie — also „spontan“ — abklingende, von der Temperatur weitgehend unabhängige „Mitleuchten“ (das den überwiegenden Teil der Emission während der Anregung bildet), obwohl es ja eigentlich meist ein „Rekombinationsleuchten“ darstellt, also gerade mit einem — im üblichen Sinne — nicht spontan verlaufenden Vorgang verknüpft ist. Im Gegensatz zur langsam und temperaturabhängig abklingenden „Phosphoreszenz“ ist das „Spontanleuchten“ nicht einfrierbar.

eine unter normalen Bedingungen zwischen 0 und 40 msec exponentielle Abklingkurve. Dagegen gilt es allgemein für das temperaturabhängige, langdauernde Nachleuchten, die Phosphoreszenz; bei Sulfiden usw. stellt diese daher im Grunde nur ein späteres Stadium eines einheitlichen Abklingvorganges dar, der fast während seiner gesamten Dauer dem gleichen Zeitgesetz unterliegt. Das unterscheidet das langdauernde Nachleuchten der Kristallphosphore grundsätzlich von der häufig ebenfalls als „Ph.“ bezeichneten „Pseudo-Phosphoreszenz“ von Adsorbaten organischer Moleküle u. a., deren Verhalten zwar ähnlich wie das der Kristallphosphore

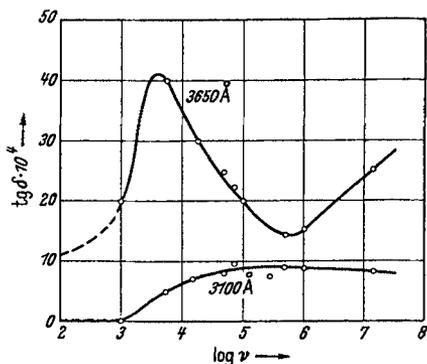


Abb. 1. Änderung des dielektrischen Verlustwinkels ( $\text{tg } \delta$ ) einer 1 mm dicken Schicht von  $\text{ZnS} \cdot \text{Mn } 3\%$  bei Bestrahlung mit  $\lambda = 3650 \text{ \AA}$  (Ausläuferabsorption) und  $\lambda = 3100 \text{ \AA}$  (Reinkristallabsorption) in Abhängigkeit von der Frequenz  $\nu$  des elektrischen Wechselfeldes. Nach GISOLF (25).

durch Annahme eines oder mehrerer metastabiler Terme unterhalb des Ausgangszustandes der Emission befriedigend erklärt wird (JABLONSKI 1935), in denen aber keinerlei Rekombination stattfindet, weil die metastabilen „Anlagerungsterme“ (im Gegensatz zu den „pseudostabilen“ Anlagerungsstellen der Kristallphosphore) den gleichen Molekülen angehören, in denen auch die Emission lokalisiert ist, und weil daher die Elektronen die letzteren gar nicht verlassen.

Gerade die (mehr oder weniger große) Beweglichkeit der angeregten Elektronen innerhalb des ganzen Kristallgitters, m. a. W. also eine mehr

oder weniger ausgesprochene lichtelektrische Leitfähigkeit, ist aber für die Kristallphosphore charakteristisch und daher — außer bei den oben erwähnten Fluoreszenzprozessen — im Prinzip immer vorhanden. Im kurzwelligen Spektralbereich der Grundgitterabsorption, in dem vorwiegend Spontanleuchten und kaum Phosphoreszenz erregt wird, beobachtet man freilich im wesentlichen nur eine „Hochfrequenzleitfähigkeit“, d. h. einen erst von einer Frequenz  $\sim 10^9 \text{ sec}^{-1}$  an merklichen Verlustwinkel [GISOLF (25)]. Dagegen ruft Belichtung im Spektralgebiet des „langwelligen Ausläufers“ der Kristallabsorption (und zwar auch in aktivatorfreien Kristallen) eine auch stationär nachweisbare und anscheinend viel trägere Leitfähigkeit mit komplizierter Frequenzabhängigkeit hervor (Abb. 1). Diese außerordentlich „strukturempfindliche“ Gleichspannungsleitfähigkeit ist ebenso wie die einfrierbare Phosphoreszenz, deren Haupterregungsgebiet gleichfalls im „langwelligen Ausläufer“ liegt, anscheinend eine Eigenschaft der Grundsubstanz, des „Grundgitters“, und steht vermutlich mit dessen Überstruktur und Fehlbau in sehr engem Zusammenhang. Es ist daher verständlich, daß „echte“ Phosphoreszenz auch z. B. an mit  $\text{Sm}^{+++}$  aktivierten Oxyden und Sulfiden

beobachtet wird, obwohl der Emissionsvorgang sich dort sicherlich „fluoreszenzartig“ im Inneren einer abgeschlossenen Elektronenschale vollzieht; die Energieübertragung erfolgt dabei vermutlich ebenfalls unter Mitwirkung von im Kristall frei beweglichen Elektronen durch „Stöße 2. Art“ [TOMASCHEK (99a)], über deren Mechanismus jedoch noch nichts bekannt ist. Das Zeitgesetz der Phosphoreszenz hat auch bei diesen Stoffen hyperbolischen Charakter (51c); die „Anregungsverteilung“ ist die für das Grundmaterial charakteristische.

Dagegen ist das rasch abklingende, nicht einfrierbare und nur in Ausnahmefällen Sättigung zeigende „Spontanleuchten“ und damit auch der Elementarvorgang der Lichtemission selbst, zweifellos charakteristisch für die „Sonden“, also für die Aktivatorbereiche („Zentren“<sup>1</sup>), deren eingehende Kenntnis erst das große Erfahrungsmaterial der Photolumineszenz für die genauere Erforschung der kristallisierten Stoffe nutzbar werden zu lassen verspricht, und deren näherer Beschreibung daher der vorliegende Bericht in der Hauptsache gewidmet ist.

## II. Oxyde, Sulfide und Selenide<sup>2</sup>; Systeme mit atomar eingelagertem Aktivator.

### A. ZnS, (Zn,Cd)S, CdS, ZnO (Blende- bzw. Wurtzitgitter).

4. Naßgefälltes, reines ZnS zeigt keinerlei Lumineszenzfähigkeit; erst durch etwa halbstündiges Glühen bei 900—1000° C, das die Kristallbildung außerordentlich begünstigt, wird — auch ohne Anwesenheit irgendwelcher Fremdstoffe — eine mehr oder minder starke, blaue Leuchtfähigkeit erzeugt<sup>3</sup>. Gibt man jedoch vor dem Glühen eine kleine Menge (~0,001—0,1%) eines Silber- oder Kupfersalzes zu, so beobachtet man nach dem Erkalten bei Bestrahlung mit Ultraviolett bzw. Violett eine im allgemeinen viel intensivere blauviolette oder grüne Lumineszenz, nach Abschalten der Erregung auch ein mehr oder weniger starkes, bei Kupferzusatz unter Umständen noch nach Stunden feststellbares Nachleuchten; die Glühtemperatur kann dabei wesentlich unter 900° C liegen (für nicht nachleuchtende Präparate bis ~700° C). Dieselben Leuchterscheinungen (grün bzw. blaviolett, Nachleuchten) erhält man übrigens auch, wenn man das Cu- bzw. Ag-Salz (etwa als Lösung) erst nach dem Glühen zugibt, dann aber noch längere Zeit auf mindestens 330° C erhitzt. Wird ge- glühtes ZnS mit festem CuS überschichtet, so kann man nach mehrere

<sup>1</sup> Siehe Anm. 1, S. 221.

<sup>2</sup> Auch die gelegentlich beschriebenen Telluride bzw. Sulfid-Telluride (z. B. nach It. Pat. 365768) gehören vermutlich in diese Klasse.

<sup>3</sup> Nach RIEHL läßt sich auch reinstes ZnS durch geeignete Glühbehandlung sogar phosphoreszenzfähig herstellen. Von besonderer Wichtigkeit ist dabei die Anwesenheit eines „Schmelzmittels“, meist eines Alkalihalogenids (Konzentration: ~1—10%), das jedoch nach dem Glühen wieder ausgewaschen werden kann und für den Lumineszenzvorgang selber offenbar ohne Bedeutung ist.

Stunden bei  $>330^\circ$  in der Kontaktzone die allmähliche Entstehung der Lumineszenzfähigkeit direkt verfolgen [TIEDE und WEISS (98)]; für Ag gilt ähnliches bei  $>400^\circ$  C. Wie sorgfältige Kontrollversuche gezeigt haben, handelt es sich dabei nicht etwa um eine Art Adsorption des Aktivators an den Oberflächen oder in den „Lockerstellen“ des Grundmaterials, sondern die einzelnen Kristallkörner werden wirklich in ihrer ganzen Masse aktiviert [RIEHL (73a)]; die Aktivatoren vermögen also schon bei so niedriger Temperatur ( $330^\circ$  C), bei der sicherlich noch keinerlei Platzwechsel stattfinden kann, in das ZnS-Gitter einzudringen.

Außer Cu, Ag und Zn (denn das oben erwähnte aktivatorfreie leuchtfähige ZnS muß als durch die eine, in stöchiometrischem Überschuß befindliche Komponente, und zwar sicherlich durch Zn<sup>1</sup>, „selbstaktiviert“ angesehen werden) können wahrscheinlich nur Au und Mn im ZnS aktivierend wirken<sup>2</sup>; für Pb und Bi, die früher ebenfalls als Aktivatoren für ZnS galten, konnte RIEHL (73) mit Hilfe radioaktiver „Markierung“ zeigen, daß sie vom Gitter gar nicht aufgenommen werden (vermutlich hatte man stets die Wirkung der „Verunreinigungen“ dieser „Verunreinigungen“ beobachtet). Au verhält sich dem Ag analog, Mn dagegen vollkommen abweichend. Das trimorphe MnS [„grünes“ Mangansulfid hat NaCl-, „rotes“ („pink“) Blende- oder Wurtzitstruktur; s. Strukturbericht und (45)] bildet mit ZnS (und CdS) in weiten Konzentrationsbereichen [nach KRÖGER (45) bei  $900^\circ$  C Bildungstemperatur bis 54 bzw. 48 Mol % Mn] homogene Mischkristallreihen. Dementsprechend läßt es sich durch Erhitzen auf  $\sim 400^\circ$  C nicht leuchtfähig in das ZnS-Gitter einbauen (s. aber Anm. 3, S. 190); wie RIEHL und ORTMANN in eingehenden Diffusionsversuchen gezeigt haben, entstehen Mn-Phosphore erst oberhalb der Platzwechseltemperatur, bei  $\sim 800^\circ$  C, gut leuchtende sogar erst wesentlich oberhalb  $1000^\circ$  C<sup>3</sup>. Dasselbe gilt übrigens nach

<sup>1</sup> RANDALL (68b) vermutet zwar, daß der im ZnS meist enthaltene Sauerstoff diese Rolle spielt, und entsprechend wird die weniger genau untersuchte und sehr stark von der Herstellungsweise abhängige Leuchtfähigkeit des ZnO auf ZnS-Spuren zurückgeführt (pers. Mitteilung von Dr. H. SCHLEGEL); jedoch legen zumindest beim ZnS auch chemische Erfahrungen die Annahme der Aktivierung durch Zn-Überschuß nahe, und auch für ZnO, dessen Aufnahme-fähigkeit für überschüssige Zn-Atome bekannt ist, kann diese als die wahrscheinlichste gelten. Cu und Ag als Aktivatoren sind jedoch im ZnO wirkungslos, und zwar vermutlich deshalb, weil sie gar nicht vom Gitter aufgenommen werden. Die Leuchtfähigkeit des aktivatorfreien Zinksulfids hat übrigens bereits LENARD auf die Wirkung des Zinks, die ja von den Erdalkalisulfiden her bekannt war, zurückgeführt (Zitat bei WESCH). Die SCHLEEDESche Theorie der „Blende-Wurtzit-Zwillinge“ als emissionsfähige Systeme muß als überholt gelten.

<sup>2</sup> GUDDEN und POHL erwähnen auch einen mit Uran (?) aktivierten Zinksulfid-Phosphor, dessen Emissionsbande im roten bis ultraroten Spektralbereich liegen müßte.

<sup>3</sup> Gemeinsam gefälltes (Zn, Mn)S besitzt jedoch auch ohne nachträgliches Glühen Lumineszenzfähigkeit in der charakteristischen gelben ZnS·Mn- (5860 Å) und in einer roten Bande, die vermutlich eine MnS-Emission dar-

TIEDE und WEISS (98) auch für die Herstellung der weiter unten zu besprechenden, z. B. mit Kupfer aktivierten Zinkkadmiumsulfide<sup>1</sup> durch Mischen von  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  und  $\text{CdS}$ .

Als erster schloß RIEHL (73) aus diesen Beobachtungen — und aus der Tatsache, daß nur solche Atome im  $\text{ZnS}$  Leuchtfähigkeit erzeugen können, deren Atomdurchmesser unterhalb eines bestimmten Höchstwertes liegt (TIEDE und WEISS) —, daß die Aktivatoren  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  und  $\text{Zn}$  nicht wie  $\text{Mn}$  und  $\text{Cd}$  isomorph an normalen Gitterplätzen, sondern als Atome in natürlichen, normalerweise unbesetzten Gitterzwischen-

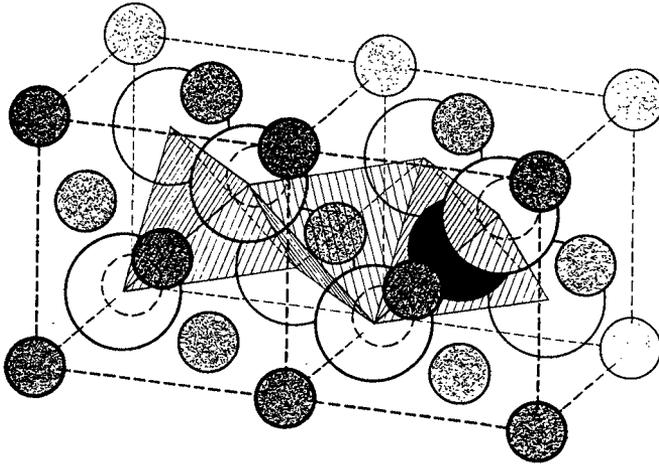


Abb. 2. Einlagerung von Fremdatomen in das Zinkblendegitter. Große Kreise: Schwefel; kleine Kreise: Zink bzw. Kadmium. Drei S-Tetraeder sind durch Schraffur hervorgehoben: Ein unbesetztes (links), ein durch ein Zn-Ion besetztes (Mitte) und ein durch ein Fremdatom (z. B.  $\text{Cu}$ ) ausgefülltes (rechts). Die  $\text{Cu}$ -Atome sitzen möglicherweise nicht in  $\text{S}$ -, sondern in (unbesetzten)  $\text{Zn}$ - bzw.  $\text{Cd}$ -Tetraedern, die jedoch nicht markiert sind. Das Wurtzitgitter weist ähnliche Verhältnisse auf. Die gezeichneten Radien entsprechen (aus Darstellungsgründen) nicht den wirklichen Größenverhältnissen!

räumen eingebaut sind (Abb. 2). Die besonders große Diffusionsfähigkeit der kleineren  $\text{Cu}$ -Atome, die die größeren  $\text{Ag}$ -Atome; auch wenn diese schon eingebaut sind, wieder aus dem Kristall verdrängen können, und die im vollkommen intakten, nur wenig durch die Wärmeschwingungen aufgeweiteten Grundgitter fast wie in einer Gasphase vor sich gehende Reaktionsweise erklären sich zwanglos aus der besonderen Natur dieser „Zwischengitter“-Hohlräume.  $\text{ZnS}$  und ebenso  $\text{CdS}$ ,  $(\text{Zn,Cd})\text{S}$ <sup>1</sup> und  $\text{ZnO}$  kristallisieren ja, anders als die meisten anderen Oxyde und Sulfide

stellt. Nachträgliches Glühen läßt die rote Bande zurücktreten und erhöht die gelbe Emission beträchtlich [KRÖGER (47), S. 57], anscheinend findet dabei eine bessere „Durchmischung“ der Kationen statt als bei der Fällung.

<sup>1</sup>  $\text{CdS}$  bildet mit  $\text{ZnS}$  eine lückenlose Mischkristallreihe, wobei zunehmender  $\text{Cd}$ -Gehalt die Ausbildung der Wurtzitstruktur schon bei tiefen Temperaturen begünstigt. Außer  $\text{Zn}$ -Atomen können jedoch in diesen Mischkristallen (Phosphoren) offenbar auch  $\text{Cd}$ -Atome (als Aktivatoren) im Zwischengitterraum eingebaut werden (s. Abb. 4). Laut Strukturbericht kommt  $\text{CdS}$  auch als Blendegitter vor.

der zweiten Gruppe des P.S. (die im NaCl- oder CsCl-Typ vorliegen) im Wurtzit-, ZnS und bei hoher Zn-Konzentration auch (Zn,Cd)S außerdem in dem verwandten Zinkblendegitter<sup>1</sup> (Tiefemperaturmodifikation, Umwandlungstemperatur Wurtzit-Blende = 1024° C<sup>2</sup>). Sowohl das kubische Blende- wie auch das hexogonale Wurtzitgitter sind sozusagen aus (im Falle des Wurtzits etwas verzerrten) S-Tetraedern aufgebaut, von denen aber immer nur jedes zweite ein Zn- bzw. Cd-Ion enthält (Abb. 2); jedes zweite Tetraeder ist leer, und es liegt nahe, anzunehmen, daß beim Aktivierungsvorgang Cu- oder Ag- oder auch Zn-Atome in einen Teil dieser freien Plätze hineindiffundieren. Natürlich bilden aber die Zn- bzw. Cd-Ionen ein ebensolches Gerüst von Tetraedern, von denen ebenfalls nur jedes zweite durch ein S-Ion besetzt ist. Gewöhnlich ist nun bisher angenommen worden, daß die Aktivatoratome in die S-Tetraeder eingebaut werden (unter dieser Annahme ist auch Abb. 2 gezeichnet); das ist jedoch keineswegs sicher. Da die Hohlräume der Zn- bzw. Cd-Tetraeder natürlich größer sind, ist es — auch im Hinblick auf den „Grenzdurchmesser“ (1,45 Å für ZnS) der Aktivatoratome, der über die Möglichkeit des Einbaues entscheidet — im Gegenteil sogar wahrscheinlicher, daß die Einlagerung in diesen letzteren erfolgt. Je nach der Größe des eingelagerten Atoms führt das natürlich zu einer mehr oder weniger starken Verzerrung des Gitters<sup>3</sup>. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist z. B. das Ag-Atom wesentlich größer als Cu und Zn; Silber läßt sich dementsprechend nur in viel kleinerer Menge einbauen als etwa Kupfer, unter Umständen kann es sogar durch dieses verdrängt und auf den Kristalloberflächen ausgeschieden werden (72).

Au ist ebenso groß wie Ag, Zn nur wenig kleiner; das Cu nimmt also, da Mn-Atome offenbar keine Lumineszenzfähigkeit hervorrufen, eine Sonderstellung ein. Gerade an Cu-aktivierten ZnS-Phosphoren, und nur an diesen, wurde aber eine bisher ganz unverständliche Besonderheit beobachtet, eine starke Erhöhung der Dielektrizitätskonstante (um 100% und mehr) bei Bestrahlung mit ultraviolettem bzw. sichtbarem Licht [„D.K.-Effekt“, GUDDEN und POHL (31c)]. Seit nun insbesondere WESCH (102), durch Anwendung verbesserter Meßmethoden, diesen Effekt auch an anderen, sogar an LENARD-Phosphoren nachgewiesen und überdies gezeigt hat, daß er sich bei Steigerung des Kadmiumgehaltes bzw. Vergrößerung der Gitterkonstante in (Zn, Cd) S-Mischphosphoren ganz außerordentlich vergrößert und dann auch bei silberaktivierten feststellen läßt, ist diese bis dahin rätselhafte Erscheinung aber durchaus verständlich geworden und kann nun geradezu als eine Bestätigung der

<sup>1</sup> Auch „Sphalerit-Typ“. Als Sphalerit- oder Blendegitter liegt auch BeS vor.

<sup>2</sup> ALLEN u. CRENSHAW: Z. anorg. anal. Chem. 79, 125 (1913).

<sup>3</sup> Es ist ungewiß, ob dadurch auch die Phosphoreszenzeigenschaften der Grundsubstanz merklich beeinflußt werden; das ist aber nicht sehr wahrscheinlich, da z. B. das kleinere und daher weniger stark verzerrende Cu stärkeres Nachleuchten hervorruft als Ag.

Tabelle 1. Atom- und Ionenradien. (Nach V. M. GOLDSCHMIDT, 1926.)  
 Aufeinanderfolgende Ionisierungsstufen stehen untereinander; nur die 5. Reihe  
 enthält negative Ionen. — Die in Klammern gesetzten Werte sind späteren  
 Arbeiten entnommen. (Nach O. HASSEL: „Kristallchemie“.)

1.	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
	1,56	1,86	2,23	—	—	1,27	1,44	1,44
	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65	—	1,13	—
2.	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd	Hg
	1,05	1,62	2,21	—	—	1,33	1,49	1,49
	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,34	0,78	1,06	1,27	1,43	0,83	1,03	1,12
3.	Al	Tl	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	1,43	1,99	1,32	1,25	1,29	1,26	1,26	1,24
	—	1,49	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	0,91	0,83	0,82	0,78
	0,57	1,05	(0,65)	0,65	(0,70)	—	—	—
	—	—	0,61	—	0,52	—	—	—
4.	Si	Ti	Zr	Ge	Sn	Pb	As	Sb
	1,13	1,49	1,62	1,22	1,40	1,74	1,16	1,34
	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	1,32	—	—
	—	(0,69)	—	—	—	—	0,69	0,90
	0,39	0,64	0,87	0,44	0,74	0,84	—	—
5.	O	S	Se	Te	F	Cl	Br	J
	0,60	1,04	1,13	1,33	—	1,07	1,19	1,36
	—	—	—	—	1,33	1,81	1,96	2,20
	1,32	1,74	1,94	2,03	—	—	—	—
6.	Bi	Pt	C	N	Th	Th <sup>++</sup>	U <sup>++</sup>	Sm <sup>3+</sup>
	1,46	1,38	0,77	0,71	1,82	1,10	1,05	1,13

inzwischen entwickelten raumchemischen Vorstellungen aufgefaßt werden. Die durch die Anregung (Absorption) ionisierten Aktivatoratome können, da sie nicht durch Bindungskräfte in eine bestimmte Ruhelage gezwungen werden (sie sind ja sozusagen „überzählig“) den Kräften eines äußeren Feldes als Ganzes folgen und bewirken dadurch, wenn die Verschiebungswege entsprechend groß sind (und das sind sie im ZnS nur für Cu, im CdS aber auch für Ag und Zn bzw. Cd), eine Zusatzpolarisation, die die Polarisierbarkeit der Gitterbestandteile sogar überwiegen kann, da die letztere ja nur auf einer kleinen Gleichgewichtsverschiebung der Elektronenhüllen beruht.

Die Größe dieser zusätzlichen Polarisierbarkeit ist der Gesamtzahl der angeregten, d. h. ionisierten Aktivatoren proportional, mithin also bei reinem Spontanleuchten (ohne Phosphoreszenz) der Anregungsintensität, bei reiner Phosphoreszenz (ohne Spontanleuchten) dagegen

der jeweils aufgespeicherten Lichtsumme und während der Anregung gewöhnlich der Summe von beiden. Das erklärt zwanglos die normalerweise beobachtete große Trägkeit des Effekts und ebenso deren Verschwinden mit einer Erhöhung des Cd-Gehaltes, die ja gleichzeitig auch die Phosphoreszenzfähigkeit herabsetzt. Die bei der Anregung von den Aktivatoren abgespaltenen Elektronen scheinen an dieser Polarisierbarkeitserhöhung nicht oder nur geringfügig beteiligt zu sein; die letztere läßt sich daher geradezu als Indikator für den Zustand der Aktivatoren selber — unabhängig vom Schicksal ihrer Elektronen — betrachten, und insofern stellt sie tatsächlich eine der Grundeigenschaften der Phosphore mit atomar eingebauten Aktivatoren dar. Sie ist aber übrigens auch an isomorph eingelagerten Aktivatoren (Kap. III) festgestellt worden. Eine weitere Untersuchung erscheint dringend erwünscht, insbesondere auch im Hinblick auf einen von GUDDEN und POHL (31e) vermuteten Zusammenhang mit der Erscheinung der „langwelligen Tilgung“ (s. u. 8.) und mit der im folgenden zu beschreibenden „Tilgung“ durch lumineszenzstörende Fremdmetalle („Killer“).

Die Leuchtfähigkeit der Zinksulfidphosphore wird — wie übrigens auch die der meisten anderen Kristallphosphore — schon durch minimalen Fe-Gehalt ( $>10^{-4}\%$ ) empfindlich beeinträchtigt; ähnlich wirken z. B. Co, Ni und andere Verunreinigungen<sup>1</sup>, deren auch nur spurenweise Anwesenheit daher bei der Leuchtstoffherstellung ängstlich vermieden werden muß (14, 15a, 32). Das Fe-Atom ist kleiner als das Cu-Atom; dementsprechend ist bei den oben erwähnten Diffusionsversuchen festgestellt worden, daß Fe schon bei  $>270^\circ\text{C}$  im Zwischengitterraum des ZnS zu diffundieren vermag; lumineszenzherabsetzende Wirkungen werden aber erst nach nochmaligem Glühen bei erhöhter Temperatur (z. B.  $950^\circ$ ) beobachtet, bei der ein merklicher Platzwechsel innerhalb des ZnS-Gitters möglich ist (72). Die „Killer“-Wirkung ist also eine Eigenschaft der isomorph eingebauten Fe-Ionen; die neutralen, im Zwischengitterraum eingebauten Atome besitzen sie nicht. Ob sie etwa auf einer „Konkurrenzanregung“ mit ultravioletter Emission beruht, ist bisher nicht sicher.

Die Präparation der Kristallphosphore, vor allem der Sulfide und Oxyde, wird sehr erleichtert, wenn dem mehr oder weniger amorphen Ausgangsstoff vor dem Glühen außer dem Aktivator einige Prozent eines „Schmelzmittels“ — z. B. eines Alkali- oder Erdalkalihalogenids, -borats oder -sulfats — zugegeben werden, das später wieder ausgewaschen werden kann. Von besonderer Bedeutung ist diese Maßnahme für die Erzielung guten Nachleuchtens. In den Zinksulfidphosphoren scheint

<sup>1</sup> Ni ( $\sim 10^{-6}$ ) setzt bevorzugt das Nachleuchten herab (14a) und wird daher oft absichtlich angewandt (z. B. zur Herstellung nicht nachleuchtender Röntgenbetrachtungsschirme); es wirkt jedoch selektiv nur auf die blauviolette Bande (ZnS · Ag). Siehe auch: LEVY and WEST: Trans. Faraday Soc. 35, 128 (1939).

das Schmelzmittel nur eine Erleichterung der Kristallisation, bzw. des Platzwechsels innerhalb der schon gebildeten Kristallbereiche zu bewirken („Mineralisator“). Es erniedrigt dementsprechend die Herstellungstemperaturen der Phosphore beträchtlich, hat aber auf die evtl. nachträgliche Einwanderung von Cu- oder Ag-Atomen keinen Einfluß. Eine möglicherweise wichtigere Rolle spielt das Schmelzmittel bei der Entstehung der sog. LENARD-Phosphore; s. darüber II. B. Außerdem ist es von ausschlaggebendem Einfluß auf die photochemische Zersetzung („Schwärzung“), z. B. des Zinksulfids, die ohne Schmelzmittel nur im Bereich der „Grundgitterabsorption“ ( $\lambda < 3350 \text{ \AA}$ ), bei Anwesenheit eines solchen jedoch auch durch längerwellige Strahlung hervorgerufen wird. Durch Auswaschen des Schmelzmittels wird die Wirksamkeit von Strahlung  $\lambda > 3350 \text{ \AA}$  wieder aufgehoben (84 c). Die Schwärzung des ZnS wird auch durch Ausbildung der Wurtzitstruktur begünstigt. Entscheidende Bedeutung hat im übrigen die Anwesenheit von Wasserdampf, allerdings nicht auf die sonst wahrscheinlich wesensgleiche „Zerstörung“ des ZnS durch  $\alpha$ -Strahlen (96). „Verfärbung“ und „Druckzerstörung“ (s. II. B) treten bei ZnS-Phosphoren nicht auf (74)<sup>1</sup>.

5. Das Leuchten der mit Mn bzw. Cu, Ag, Au oder Zn aktivierten ZnS-Phosphore besteht in der Emission je einer, außer bei Mn nahezu symmetrischen, glockenförmigen Bande mit Maximum bei 5860 (Mn) bzw. 5240 (Cu),  $\sim 4850$  (Au), 4700 (Zn) und 4550 (Ag)  $\text{\AA}$ <sup>2</sup> (Abb. 3). Die Intensitätsverteilung innerhalb der Banden entspricht angenähert der „Fehlerkurve“ ( $e^{-\delta(\nu-\nu_0)^2}$ ); die Breite der Banden ist von der Temperatur nicht sehr stark abhängig, die Maxima zeigen gewisse unregelmäßige Verschiebungen; eine auch nur andeutungsweise Auflösung in Linien oder Teilbanden ist bisher auch bei sehr tiefer Temperatur (20° K) nicht beobachtet worden. Auch von anderen Begleitumständen ist die Lage

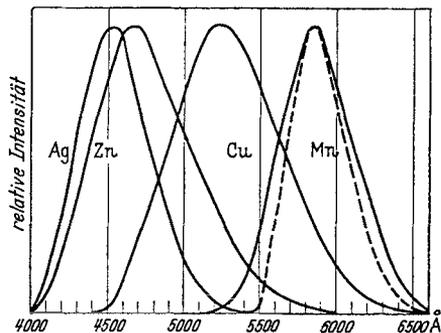


Abb. 3. Emissionsbanden von Zinksulfidphosphoren (Ag-, Cu-, Mn- und selbstaktiviert; Mn auch bei  $-180^\circ \text{C}$ ). Ag und Zn nach LEVERENZ und SEITZ (50b).

<sup>1</sup> Zur Frage der „Druckzerstörung“ von ZnS-Phosphoren s. auch: GISOLF: Trans. Faraday Soc. **35**, 145 (1939) (Diskussionsbem.); über „Schwärzung“ ferner: GORDON, SEITZ and QUINLAN: J. Chem. Physics **7**, 4 (1939).

<sup>2</sup> Außer diesen fünf wird an ZnS-Phosphoren häufig noch eine weitere Bande mit Maximum bei  $\sim 6200 \text{ \AA}$  beobachtet, die möglicherweise einem amorphen, ein  $\text{Mn}^{++}$ -Ion enthaltenden Komplex zugeschrieben werden muß. Rote Lumineszenz wurde bei tiefer Temperatur an vielen reinen Mangansalzen festgestellt [RANDALL (68)], vor allem an den Halogeniden. Eine nur bei Elektronenanregung beobachtete Bande bei 5650  $\text{\AA}$  wird dem Co zugeschrieben. Siehe Anm. 1, S. 209.

und Gestalt der Emissionsbande weitgehend unabhängig („Konstanz des Emissionsspektrums“), insbesondere davon, ob die Emission während der Anregung oder als Nachleuchten stattfindet; selbst Versuche, bei denen nur das innerhalb von  $10^{-4}$  sec nach Beginn der Anregung emittierte Licht zur Beobachtung gelangte, ließen keinerlei Abweichungen von der

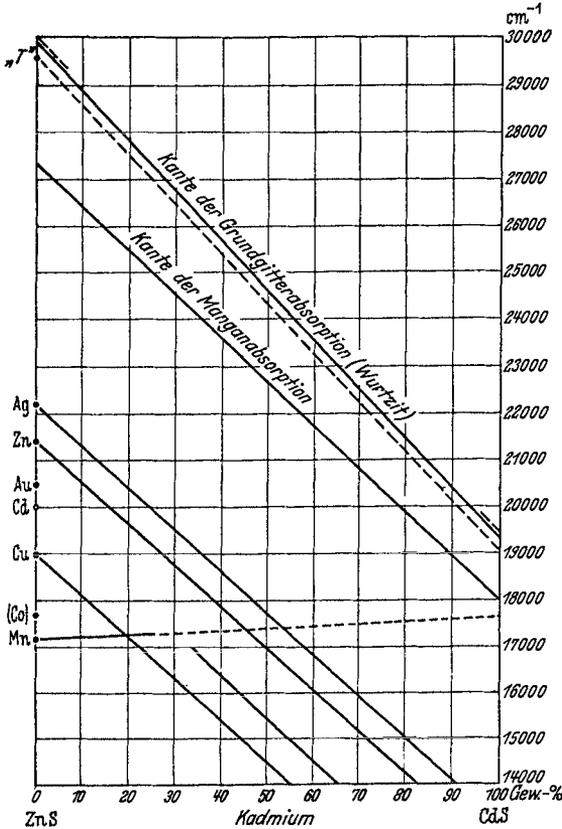


Abb. 4. Bandenmaxima und Absorptionskanten der Zinkkadmiumphosphore. „T“ Tieftemperaturmission („Kantenemission“) von (Zn,Cd)S, kurzwelligste Banden. ----- Nur bei tiefer Temperatur beobachtbar. Entwurf nach HENDERSON (34).

stationären Intensitätsverteilungserkennen. Auch Änderungen der Aktivatorkonzentration beeinflussen das Emissionsspektrum nicht merklich. Dagegen scheinen durch das Schmelzmittel die Bandenmaxima meßbar nach kurzen Wellen zu verschoben zu werden (34).

Die oben genannten Aktivatoren erzeugen, wenn sie allein vorhanden sind, „Einbandenphosphore“. Zn-Atome sind jedoch unvermeidlich in jedem ZnS- und (Zn,Cd)S-Phosphor vorhanden, und daher tritt in allen Spektren des Spontanleuchtens von Zinksulfiden auch die blaue Zn-Bande auf, jedoch je nach Anregungsart (d. h. je nach der anregenden Wellenlänge; bei Elektronenanregung ist die blaue Bande begünstigt), Temperatur und Aktivatorgehalt mit wechselnder relativer Intensität.

Als erster hat GUNTZ (32) festgestellt, daß sich die Emissionsbanden der ZnS-Phosphore, außer der von  $ZnS \cdot Mn$ , bei teilweisem Ersatz des Zn durch Cd stetig nach größeren Wellenlängen verschieben, ohne im übrigen ihre Struktur zu ändern (die Mn-Bande wird durch Cd-Zusatz in ihrer Lage nur geringfügig beeinflusst, ihre Intensität jedoch stark herabgesetzt). Dadurch kann man die Emission sowohl Cu- wie Ag- und auch selbstaktivierter Zinksulfide in spektral günstigere Gebiete wandern lassen, weswegen als technische Leuchtstoffe jetzt an Stelle von Zinksulfiden fast ausschließlich Zinkkadmiumsulfide verwendet werden. Bei weiterer

Erhöhung des Cd-Gehaltes rücken die Emissionsbanden schließlich ins ultrarote Spektralgebiet (41); ihre Maxima durchlaufen dabei — in Abhängigkeit vom Gewichtsverhältnis (!) der beiden metallischen Anteile (Zn:Cd) — eine Gerade (Abb. 4).

Die Lumineszenz von Zinksulfidphosphoren wird außer durch Aufprall von ionisierenden Korpuskularstrahlen ( $\alpha$ -Teilchen, Elektronen, Atom- bzw. Ionenstrahlen) vor allem durch Einstrahlung von ultraviolettem bzw. violetterem Licht angeregt. Für die „Anregungsverteilung“, d. h. für die Abhängigkeit der Anregungsstärke von der Wellenlänge, ist das Absorptionsspektrum des unerregten Phosphors<sup>1</sup> maßgebend, das sich nicht grundsätzlich von dem des reinen, aktivatorfreien Kristalls unterscheidet. Es enthält wie bei allen festen Isolatoren, unterhalb einer bestimmten — bei ZnS ziemlich scharfen — Grenze (3350 Å) ein Gebiet „metallischer“, d. h. sehr starker Absorption (Absorptionskonstante  $\mu \sim 10^4 - 10^5$ ), das über einen „langwelligen Ausläufer“ („tail absorption“)<sup>2</sup> in den im Violett bzw. Blau einsetzenden Durchlässigkeitsbereich übergeht. Einbau eines Aktivators bewirkt im wesentlichen nur eine charakteristische Verstärkung dieses langwelligen Ausläufers; über dessen Struktur liegen jedoch nur wenig genauere Angaben vor; vor allem infolge der grundsätzlichen Schwierigkeiten bei der Absorptionsmessung an pulverförmigen Stoffen. Abb. 5 a zeigt schematisch [nach GISOLF (24a)] das Absorptionsspektrum eines ZnS · Cu-Phosphors; in Abb. 5 b sind zwei an Pulverschichten von verschiedenen stark aktivierten ZnS · Cu-Proben gewonnene Meßergebnisse (24b), in Abb. 5 c die photometrisch ermittelte Durchlässigkeitskurve eines kleinen Einkristalls von aktivatorfreiem, aber schwach rot leuchtendem und daher wahrscheinlich durch Cd-Atome selbstaktiviertem CdS wiedergegeben. Für ZnS · Cu geben GISOLF, DE GROOT und KRÖGER außerdem folgende Zahlwerte an (24b):

$\lambda$ 2400	2600	3100	3200	3400	4000 Å
$\mu \cdot 5 \cdot 10^5$	$10^5$	$2,5 \cdot 10^4$	$10^4$	$10^3$	$10 \text{ mm}^{-1}$

stark aktivatorabhängig!

Aus Abb. 4 und 5 geht hervor, daß auch die Absorption sich, ebenso wie die Emission, mit steigendem Cd-Gehalt nach größeren Wellenlängen verschiebt; so wandert z. B. die scharfe Kante der Grundgitterabsorption (3350 Å bei ZnS, 5165 Å bei CdS), ebenfalls linear mit der Cd-Konzentration (Gewichtsprozent!) ins sichtbare Gebiet, und zwar fast im selben Tempo, wie auch das Maximum der Emissionsbanden nach langen Wellen

<sup>1</sup> Über Absorption erregter Zinksulfidphosphore siehe z. B. HOCH: Ann. Physik (5) 38, 486 (1940) und Abschn. 8 (Auslöschung).

<sup>2</sup> Die Ausläuferabsorption ist eine „strukturempfindliche“ Eigenschaft der „Realkristalle“ und daher bei verschiedenen Kristallindividuen unter Umständen sehr verschieden stark ausgeprägt; bei „idealem“, d. h. fehlerlosem Gitter müßte sie fehlen [SMEKAL (95)]. Siehe auch REXER: Physik. Z. 36, 602 (1935).

rückt. Das gleiche gilt übrigens für eine von KRÖGER (46) näher untersuchte, nur bei tiefer Temperatur auftretende Emission („edge emission“), die an die Absorptionskante unmittelbar anschließt, bzw. als Oberflächenemission sogar über diese hinweggreift (Abb. 4).

Die Absorptionskante des Zinkoxyds (48c, 84b) liegt bei 3840 Å (25° C) bzw. 3710 Å (−180°) [KRÖGER (46)]. Bei −180° C werden auch bei ZnO fünf „Kantenemissions“-Banden beobachtet (3690, 3750,

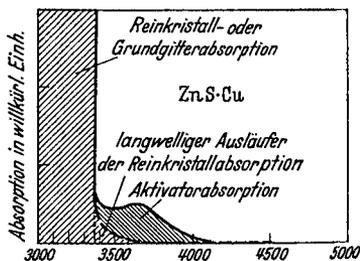


Abb. 5 a.

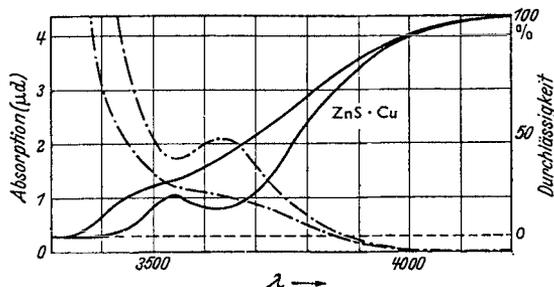


Abb. 5 b.

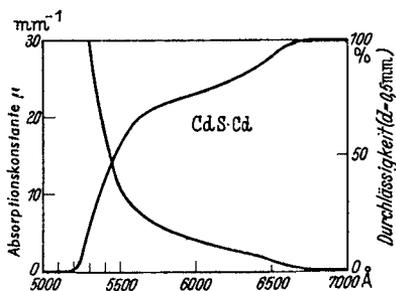


Abb. 5 c.

Abb. 5 a bis c. Absorptionsspektrum von Sulfidphosphoren. a ZnS·Cu, schematisch; Kugelverfahren, GISOLF (24a). Die Unterteilung der Ausläuferabsorption ist willkürlich eingezeichnet. b ZnS·Cu-Pulverschichten verschiedener Aktivatorkonzentration (24b);  $d \sim 10^{-2}$  mm. (Nullpunkt der Durchlässigkeitsskala ist die Strichlinie.) c CdS-Einkristall, visuelle Messung ( $\mu$ -Skala  $\text{cm}^{-1}$ ).

3840, 3930, 3990 Å). Der Ursprung der außerordentlich rasch abklingenden ( $< 10^{-4}$  sec) gelbgrünen Emission ist noch nicht völlig geklärt<sup>1</sup>. (Zn,Cd)O ist nicht bekannt; CdO hat NaCl-Struktur und ist undurchsichtig. Über BeS-Phosphore (aktiviert mit Sb und Bi), die wie ZnS Blendestruktur haben, siehe (97g); sie leuchten nur schwach.

6. Das Leuchten der Zink- und Zinkkadmiumsulfide — auch das Spontanleuchten, das während der Anregung den Hauptteil der Strahlungsemission darstellt — unterscheidet sich schon durch seine lange Dauer von der gewöhnlich als typische Fluoreszenz betrachteten Photolumineszenz, z. B. organischer Moleküle. Wenn man eine mit Phosphor bestrichene Scheibe rotieren läßt, so wird ein durch die anregende Strahlung auf den Phosphor abgebildeter Spalt auch bei mäßiger Tourenzahl (100/min) zu einem mehr oder weniger langen, kreisförmigen Bande ausgezogen; macht man die Spaltbreite (in Richtung der Tangente)

<sup>1</sup> Wahrscheinlich liegt auch im ZnO Selbstaktivierung durch Zinküberschuß vor (86).

klein genug, so kann man bei einiger Übung schon mit bloßem Auge feststellen, daß die Lichtverteilungskurve an der Spaltgrenze stetig ansetzt, daß also außer der in ungefähr  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  sec abklingenden keine andere, etwa unmeßbar schnell abklingende Strahlung (Fluoreszenz) emittiert wird: „Das Leuchten der Kristallphosphore besteht nur aus Nachleuchten“ (73) (Abb. 6), das man jedoch, soweit nur das Spontanleuchten betrachtet wird, im Gegensatz zum Nachleuchten langer Dauer (Phosphoreszenz) ebensogut als „Mit-leuchten“ bezeichnen könnte. Indessen ist die Unterscheidung Spontanleuchten - Nachleuchten sowieso nur sehr bedingt sinnvoll; denn beide bilden, wenigstens bei den Sulfidphosphoren, zusammen einen einheitlichen Vorgang mit einheitlicher Abklingkurve, der — wie sich besonders einleuchtend aus später zu besprechenden Versuchen von ANTONOW-ROMANOWSKIJ (3) ergibt — bimolekularen Charakter

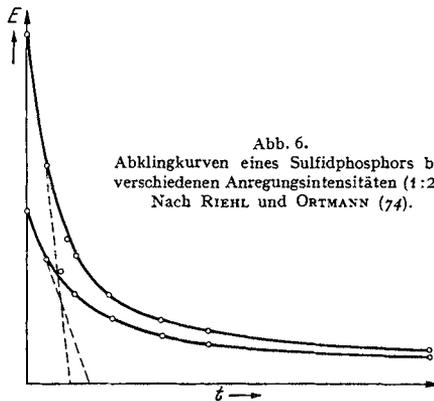


Abb. 6.  
Abklingkurven eines Sulfidphosphors bei  
verschiedenen Anregungsintensitäten (1:2).  
Nach RIEHL und ORTMANN (74).

hat und einer Rekombination entspricht. Das Abklingen der Zinksulfidphosphore folgt daher als Ganzes dem Zeitgesetz einer im Idealfalle bimolekularen Reaktion

$$(1) \quad E(t) = E_0(1 + \sqrt{E_0\beta} \cdot t)^{-\alpha} = E_0(1 + t/\vartheta)^{-\alpha} \quad \text{mit } \alpha = 2$$

( $\beta$  = Rekombinationswahrscheinlichkeit), d. h. die Form der Abklingkurve ist von der Anregungsintensität bzw. von der Zahl der rekombinationsfähigen Elektronen und Ionen abhängig (Abb. 6). Kurven mit verschiedenem Anfangswert sind nicht geometrisch ähnlich; andererseits ist die nach einiger Zeit ( $t > 1/\sqrt{E_0\beta}$ ) im Phosphor zurückbleibende Resterregung — konstante Rekombinationswahrscheinlichkeit vorausgesetzt — auch bei sehr verschiedener Anfangsintensität von dieser unabhängig und proportional zu  $1/t^2$ . Die Kurven für die Zeitabhängigkeit der Phosphoreszenz sind daher in doppeltlogarithmischem Maßstab Gerade, die allerdings meistens wesentlich flacher verlaufen ( $\alpha < 2$ ). Über diese Abweichungen s. 15.; sie werden im wesentlichen durch die Mitbeteiligung der statistisch im ganzen Kristall verteilten „Anlagerungsstellen“ verursacht, in denen die beim Leuchtvorgang rekombinierenden Elektronen lokalisiert und „eingefroren“ sind, und aus denen sie nur unter Mitwirkung der Wärmeenergie des Gitters wieder freigemacht werden können; sie sind also eine Folge der Phosphoreszenzfähigkeit und verschwinden wie diese z. B. bei erhöhter Temperatur.

Die Wirkung dieser Anlagerungsstellen zeigt sich unter anderem auch im folgenden: Bildet man das Hg- oder  $H_2$ -Spektrum (Wasserstoff-

kontinuum) auf einer Schicht von grünleuchtendem ZnS · Cu ab, so sieht man nach Abschalten der anregenden Strahlung im Gebiet  $\lambda < 3350 \text{ \AA}$  das Leuchten augenblicklich verlöschen, im Gebiet des „langwelligen Ausläufers“ dagegen ( $\lambda > 3350 \text{ \AA}$ ) bleibt es noch mehrere Sekunden lang sichtbar<sup>1</sup>. Der kurzwelligeren Anregung entspricht nun eine außerordentlich hohe Absorptionskonstante ( $\mu \sim 10^6$ ), die gesamte auftreffende Strahlung wird daher in einer weniger als  $1 \mu$  dicken Schicht absorbiert, in der den Elektronen — da ihre Diffusionswege im Kristall ebenfalls diese Größenordnung nicht überschreiten<sup>2</sup> — nur verhältnismäßig wenige Anlagerungsstellen zur Verfügung stehen. Anders bei langwelliger Anregung: Die anregende Strahlung dringt, da sie 100—1000mal schwächer absorbiert wird, in viel größere Tiefen oder überhaupt in tiefer liegende Kristallkörner ein: Die Elektronenkonzentration bleibt zwar klein, aber die Zahl der nach Schluß der Anregung angelagerten Elektronen ist 100—1000 mal größer, das Nachleuchten auch dem Auge erkennbar. Der sehr merkwürdige Unterschied der Nachleuchtdauer erklärt sich also einfach aus dem Unterschied der Elektronenkonzentration in den beiden Fällen (GISOLF, DE GROOT<sup>3</sup>). Umgekehrt geht aus dem experimentellen Befund auch hervor, daß bei Anregung im Bereich der Grundgitterabsorption ( $\lambda < 3350 \text{ \AA}$ ) tatsächlich die Elektronen- bzw. Ionenkonzentration, bei etwa gleicher Strahlungsdichte der Anregung, um Größenordnungen höher ist als bei Absorption im langwelligen Ausläufer. Daraus, sowie aus der Tatsache, daß die Quantenausbeute des Spontanleuchtens bei langwelliger ( $\lambda > 3350 \text{ \AA}$ ) wie bei kurzwelliger ( $\lambda < 3350 \text{ \AA}$ ) Anregung etwa den gleichen, zwischen 0,5 und 1 liegenden Wert hat, wird unmittelbar klar, daß auch die normale Grundgitterabsorption, auf die der Aktivatorgehalt keinen Einfluß hat und die daher ohne Bevorzugung der Aktivatorstellen in allen Teilen des ZnS-Gitters stattfindet, zu einer effektiven Lumineszenzanregung führen kann.

Schon TOMASCHEK (99 a) hatte — noch im Rahmen der LENARDSchen Vorstellungen vom „Zentrenmolekül“ — erkannt, daß Anregung und Emission an räumlich voneinander getrennten Stellen stattfinden können. RIEHL (71, 73), der diese Tatsache mit der hohen Ausbeute bei der Anregung durch  $\alpha$ -Strahlen ( $\sim 80\%$ ) auch „energetisch“ begründen konnte<sup>4</sup>, hat daraus dann als erster den Schluß gezogen, daß die An-

<sup>1</sup> Über Farbumschlag im Nachleuchten s. 20.

<sup>2</sup> DE GROOT (30 b) stellte durch ultramikroskopische Beobachtung fest, daß diese höchstens  $1 \mu$  betragen können. Neuerdings ergaben Untersuchungen des Abklingens der durch Röntgenstrahlen angeregten Emission (30 c), daß die Elektronen sogar nur bis auf  $0,1 \mu$  Entfernung miteinander in Wechselwirkung treten (s. auch S. 226).

<sup>3</sup> Vermutlich ist aber bei Absorption im langwelligen Ausläufer daneben noch ein andersartiger Anregungsmechanismus wirksam, der direkt in die Anlagerungsstellen führt (75); s. S. 237/38. Übrigens unterscheiden sich die Abklingkurven der beiden Bereiche auch im Werte des Exponenten  $\alpha$  (88).

<sup>4</sup> Siehe aber die Kritik von GURNEY; Trans. Faraday Soc. 35, 143 (1939). Nach RIEHL müßte ein einzelnes  $\alpha$ -Teilchen (Reichweite:  $\sim 30 \mu$ ), wenn es nur direkt auf die Aktivatoratome („Zentren“) wirken könnte, einen

regungsenergie innerhalb des ganzen Kristalles an beliebigen Stellen absorbiert werden und von dort aus zu den Aktivatoratomen, an denen die Emission stattfindet, wandern kann („Energiewanderung“). MÖGLICH und SCHÖN (58) haben darauf hingewiesen, daß dabei vermutlich nichts anderes „wandert“ als die Elektronen selber. Gerade diese Beweglichkeit der angeregten Elektronen, die phänomenologisch in der lichtelektrischen, (evtl. nur „hochfrequenten“) Elektronenleitfähigkeit der Grundsubstanzen zum Ausdruck kommt, ist das wesentliche Kennzeichen der Kristallphosphore, das sie von anderen photolumineszenzfähigen Stoffen unterscheidet.

## B. LENARD-Phosphore (Erdalkalioxyde, -sulfide und -selenide).

7. Im Gegensatz zu den als Blende- bzw. Wurtzitgitter vorliegenden Zink- und Zinkcadmiumsulfiden, bei denen die Möglichkeit der Bildung von Einlagerungsmischkristallen unmittelbar einleuchtet, besitzen die Oxyde, Sulfide und Selenide der Erdalkalien und des Magnesiums NaCl- oder CsCl-Struktur; sie weisen also keine natürlichen Gitterzwischenräume auf, in denen die Aktivatoratome eingebaut werden könnten. Auch die Tatsache, daß das „Schmelzmittel“ bei ihrer Herstellung offenbar eine wesentlich wichtigere Rolle<sup>1</sup> spielt als im Falle der ZnS- bzw. ZnCdS-Phosphore, scheint darauf hinzuweisen, daß die Aufnahmefähigkeit für die vermutlich auch in diesem Falle atomar eingebauten Aktivatoren nicht so sehr dem Gitter selbst zukommt als vielmehr irgendwelchen, evtl. durch andere Fremdstoffe (Schmelzmittel)<sup>2</sup> verzerrten Gitterbereichen, von denen möglicherweise die LENARDSche „Zentrenhypothese“ — so wenig deren sonstige Konsequenzen und Detailvorstellungen noch Gültigkeit beanspruchen dürfen — kein ganz unzutreffendes Bild vermittelt<sup>3</sup>. Das gilt

etwa  $0,5\mu$  breiten Kanal erregen können. Dieser unsinnigen Folgerung entgeht man durch die Annahme, daß das  $\alpha$ -Teilchen mit allen in seiner Bahn oder dicht daneben liegenden Atomen bzw. Ionen in eine solche Wechselwirkung tritt, daß die dabei abgegebene Energie praktisch 100%ig auf die emissionsfähigen Aktivatoratome übertragen wird.

<sup>1</sup> Nur aus MgS lassen sich ohne Zusatz eines Mineralisators lang- und hellnachleuchtende Phosphore herstellen (97b), nach anderen Angaben freilich auch aus den Oxyden, Sulfiden und Karbonaten der übrigen Erdalkalien („Nursulfidphosphore“); siehe z. B. auch WESCH (104). Für MgS wurden von TIEDE und WEISS (98) auch Diffusionsexperimente mit Antimonaktivierung beschrieben. Die Einwanderung des Sb in das MgS-Gitter beginnt bei etwa 350° C.

<sup>2</sup> Die nach den LENARDSchen Vorschriften präparierten Phosphore enthalten stets in größerer Menge Sulfat bzw. Karbonat.

<sup>3</sup> Die Wirkung des „Schmelzmittels“ besteht offenbar im wesentlichen in einer „Auflockerung“ des Gitters, die den Einbau des Aktivators erleichtert und die Ausbildung der die Phosphoreszenz bedingenden „Anlagerungsstellen“ (Oberflächenterme usw., s. 19.) begünstigt. Eine wichtige Rolle spielt es auch für die bei LENARD-Phosphoren sehr ausgesprochene Verfärbung durch Licht [s. (104) auch ROTHSCHILD: Z. physik. Chem. (A) 172, 188 (1935)] und für die meist ebenfalls mit einer Verfärbung (das ist metallischen Ausscheidung des Aktivators!) verbundene Zerstörung durch Mörsern usw. („Druckzerstörung“).

insbesondere mit Bezug auf das bei allen LENARD-Phosphoren sehr ausgeprägte langdauernde Nachleuchten und die für dieses charakteristischen Anregungsgebiete.

LENARD, der diese Erscheinung vor allem und sehr eingehend untersucht hat, stellte fest, daß das Phosphoreszenzleuchten besonders intensiv nur in charakteristischen, langwelligen Banden<sup>1</sup> angeregt wird („Dauererregungsbanden“, Abb. 7), die sich teilweise mit den Emissionsbanden überlappen; dabei wird nach GUDDEN (31 a) im Nachleuchten die STOKESsche Regel teilweise verletzt<sup>2</sup>. In weniger scharf begrenzten Spektralbereichen wird jedoch auch „Momentanleuchten“ und im kurzwelligen

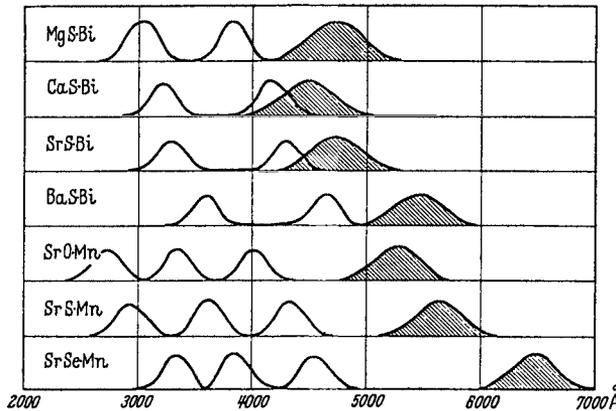


Abb. 7. Emissionsbanden (schraffiert) und Dauererregungsbanden einiger LENARD-Phosphore (halbschematisch). Nach LENARD-SCHMIDT-TOMASCHKE; MgS nach TIEDE und RICHTER (97b).

Gebiet eine von LENARD als „UV-Prozeß“ bezeichnete Erscheinung angeregt; beide zusammen entsprechen dem früher besprochenen Spontanleuchten der ZnS-Phosphore, insbesondere der UV-Prozeß anscheinend der „Anregung im Grundgitter“ (d. h. im Spektralbereich der Grundgitterabsorption). Trotz Verschiedenheit der Kristallstrukturen bilden übrigens sowohl ZnS als auch CdS Mischkristalle beispielsweise mit CaS und SrS. Dabei werden ähnliche Erscheinungen beobachtet wie an (Zn,Cd)S-Mischkristallen, z. B. verschiebt sich im CaS die Cu-Bande

<sup>1</sup> Außer für „LENARD-Phosphore“ sind solche Dauererregungsbanden auch für ZnS·Cu bzw. ZnS·Mn beschrieben worden. Diese sind jedoch hypothetisch; projiziert man ein äquiennergetisches Spektrum auf eine z. B. mit ZnS·Cu belegte Fläche, so sieht man nach beendeter Erregung den Bereich 4400 bis 3400 Å gleichmäßig nachleuchten. Manche Präparate, und zwar die weniger lange nachleuchtenden, zeigen in einem schmalen Bereiche bei  $\sim 3400$  Å (also nahe der Grundgitterabsorptionskante) eine Verstärkung der Emission, die jedoch im Laufe des Abklingens verschwindet.

<sup>2</sup> Momentanleuchten wird im Überlappungsgebiet nicht oder kaum erregt. Experimentelle Ergebnisse von SCHMIDT und ZIMMERMANN [Ann. Physik (4) 82, 191 (1927)], die eine exakte Gültigkeit der STOKESschen Regel (Abschneiden der Banden bei der kürzesten erregenden Wellenlänge) zu erweisen schienen, sind unzutreffend.

durch Zugabe von 4% Cd von 4700 Å nach 5260 Å; die Mn-Bande bei 5850 Å dagegen bleibt praktisch unverändert; in dem nur schwach leuchtfähigen CaS·Pb wirkt das Cd nur als Sensibilisator (78).

Die Intensität und die Dauer (Abklingzeit) des Phosphoreszenzleuchtens sind sehr stark temperaturabhängig. LENARD unterschied — da er nur über mehrbandige, wahrscheinlich immer mehrere Aktivatoren enthaltende Phosphore verfügte, für jede einzelne Emissionsbande ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Bande) getrennt<sup>1</sup> — einen unteren Momentanzustand, in dem praktisch nur Spontanleuchten, bei langwelliger Anregung also z. B. das Momentanleuchten, angeregt wird (während die Phosphoreszenz „eingefroren“ ist), einen Dauerzustand (in dem die Phosphoreszenz ausreichende Intensität und Geschwindigkeit besitzt, um dem Auge deutlich als solche erkennbar zu sein) und einen oberen Momentanzustand (in dem die Abklinggeschwindigkeit so groß wird, daß die Phosphoreszenz vom Momentanleuchten — auch prinzipiell — nicht mehr zu unterscheiden ist). Banden, die ihren Dauerzustand bei tiefer Temperatur haben, wurden als Kältebanden, solche, die sich noch bei Zimmertemperatur im unteren Momentanzustand befinden, als Hitzebanden bezeichnet<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Die Tatsache, daß die Phosphoreszenzeigenschaften, auch z. B. die Lage der Dauerregungsbanden, für verschiedene Emissionsbanden ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -) — d. h. für verschiedene Aktivatoren — im gleichen Phosphor sehr verschieden sein können, scheint allerdings zu der Annahme einer engen Verknüpfung der verschiedenartigen Fremdstoffatome mit ganz bestimmten Anlagerungs- bzw. Erregungsstellen zu zwingen, was zu der oben behaupteten gegenseitigen statistischen Unabhängigkeit der beiden Arten von Störstellen und zu allen ihren Konsequenzen (z. B. „bimolekulares“ Abklingen auch der Phosphoreszenz) im Gegensatz steht. Andererseits ist die Lage der verschiedenen Dauererregungsbanden sehr stark vom Grundmaterial (und übrigens kaum von der Art und Menge des Schmelzmittels) abhängig; nach LENARD und SCHMIDT lassen sich die Bandenmaxima durch Division mit der Wurzel aus der DK. des Grundmaterials auf für die einzelnen Aktivatoren charakteristische „absolute Wellenlängen“ umrechnen. Gerade daraus aber hatte TOMASCHEK geschlossen, daß „im Phosphoreszenzzentrum eine räumliche Trennung von Erregungs und Emissionsvorgang anzunehmen ist“ (99b). Für eine Aufklärung dieser Diskrepanz wären wohl neue Untersuchungen an Einbanden- und wohldefinierten Mischphosphoren erforderlich.

<sup>2</sup> Bei ausgesprochenen Hitzebanden ist natürlich auch bei Zimmertemperatur und darüber häufig noch eine beträchtliche Anregungsenergiemenge „eingefroren“, d. h. in so tiefen Anlagerungstermen lokalisiert, daß praktisch keine Ausstrahlung stattfindet. Durch Erhitzen wird jedoch eine unter Umständen sehr intensive Emission des Phosphoreszenzlichtes hervorgerufen („Thermolumineszenz“), ebenso durch Einstrahlung („Ausleuchtung“) — was zu scheinbaren Durchbrechungen der STOKESSchen Regel führt — und durch starke elektrische Felder (s. unten). Solche Erscheinungen können sehr sinnfällig auch an Flußspat beobachtet werden, die durch Seltene Erden „aktiviert“ und daher nicht als eigentliche Kristallphosphore zu betrachten sind. Sie werden bevorzugt durch Korpuskular- und Röntgenstrahlen angeregt, so daß diese häufig auch noch bei der Temperatur des oberen Momentanzustandes eine Speicherung der Anregungsenergie bewirken können. Über den merkwürdigen Einfluß des Aktivatorgehaltes siehe z. B. COHN and LIND: J. physic. Chem. 42, 441 (1938).

Im Dauerzustand erfolgt auch das Anklingen des Leuchtens mit meßbarer, von der Anregungsstärke abhängiger Geschwindigkeit, und zwar bis zu einem Sättigungswert, der bei großen Anregungsdichten nicht mehr überschritten (wohl aber bei kleinen unterschritten) wird und für Phosphore gleicher chemischer Zusammensetzung, aber verschiedener „Präparation“ — d. h. verschiedener chemischer und Glühbehandlung — sehr verschieden ist<sup>1</sup>. Der theoretische Höchstwert der im Phosphor aufspeicherbaren Anregungsenergie<sup>2</sup> wird nach LENARD als maximale Lichtsumme bezeichnet; er entspricht der Erregung aller „Zentren“.

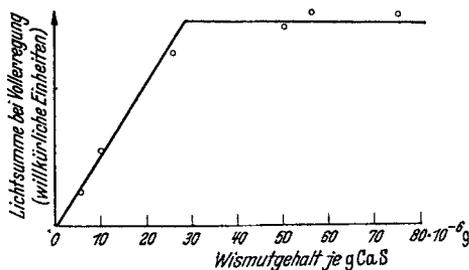


Abb. 8. Abhängigkeit der „vollen Lichtsumme“ vom Aktivatorgehalt (CaS · Bi), bei gleicher Glühbehandlung. Nach P. LENARD: „Lichtsummen.“ Heidelberg 1912.

Da aber das anregende Licht zugleich auch „tilgend“ wirkt (s. unten), ist der praktisch erreichbare Grenzwert, die „volle Lichtsumme“ (Integral über die Abklingkurve nach Vollerregung)<sup>3</sup> wesentlich kleiner. Die (volle) Lichtsumme verschieden stark aktivierter Phosphore steigt bei gleicher Glühbehandlung anfangs mit wachsendem Aktivatorgehalt

linear an, um von einer bestimmten Konzentration an konstant zu bleiben (Abb. 8).

Zur Erklärung der Phosphoreszenzerscheinungen wurde schon von LENARD eine „metastabile“ Anlagerung der beim Anregungsakt abgespaltenen Elektronen angenommen; über die Natur der „Anlagerungs-

<sup>1</sup> Dies trifft auch auf die Phosphoreszenz der Zinksulfide zu, die ja in vieler Hinsicht ein den LENARD-Phosphoren analoges Verhalten zeigen. Zum Beispiel leuchten Präparate mit vorwiegend Wurtzitstruktur wesentlich besser nach als solche mit Blendegitter. Aber auch die Natur des Aktivators ist ausschlaggebend. ZnS · Cu leuchtet stark nach, ebenso ZnS · Mn; ZnS · Ag dagegen viel schwächer, ZnS · Zn kaum (nur RIEHL berichtet von blauglühphosphoreszierendem, „reinstem“ Zinksulfid). Großen Einfluß hat neben der Glühtemperatur die Abkühlungsgeschwindigkeit. Rasche Abkühlung (Abschrecken) ergibt besonders helles bzw. langanhaltendes Nachleuchten; die auf diese Weise künstlich gesteigerte Phosphoreszenzfähigkeit ist aber nicht haltbar, sondern geht spontan auf einen bestimmten Endwert zurück (77b), da sich die beim Abschrecken „eingefrorenen“ Gitterstörungen (Anlagerungsstellen) bei Zimmertemperatur zum Teil wieder zurückbilden. Steigerung der Aktivatorkonzentration beeinflusst vor allem den Anfang der Abklingkurve [s. z. B. KUPPENHEIM: Ann. Physik 70, 81 (1923)].

<sup>2</sup> Die Kristallphosphore sind schlechte „Lichtakkumulatoren“; ihre höchste Kapazität liegt bei  $\frac{1}{2}$  Watt/sec pro Gramm.

<sup>3</sup> Über den Anfang des Integrationsbereiches, der ja das Spontanleuchten jedenfalls nicht mit umfassen darf, herrscht dabei allerdings Unklarheit, da es zwischen diesem und der Phosphoreszenz prinzipiell keine scharfe Grenze gibt. Meist wird bei tiefer Temperatur erregt und dann die Lichtsumme durch Erwärmen „ausgetrieben“.

stellen“ hat jedoch erst in neuerer Zeit, im Zusammenhang mit der Deutung phänomenologisch ähnlicher Erscheinungen an ganz andersartigen Systemen, volle Klarheit erreicht werden können. Auch zur Erklärung des langdauernden, ebenfalls temperaturabhängigen Leuchtens, z. B. von Farbstoffadsorbaten (KAUTZKY, JABLONSKI) sind ja metastabile Terme herangezogen worden, die nur wenig unterhalb des Ausgangstermes der Emission liegen, und von denen aus der letztere daher unter Mitwirkung der thermischen Energie der Umgebung erreicht werden kann. Aber während bei der organischen Molekül-„Phosphoreszenz“ die Anlagerungsterme den gleichen Molekülen angehören, in denen auch die Emission stattfindet, sind sie bei den Kristallphosphoren, statistisch unabhängig von den „Emissionszentren“ (Aktivatoratomen), über das ganze Gitter verteilt. Ist ihre Anzahl bei hoher Aktivatorkonzentration kleiner als die Zahl der Aktivatorsterme, so ist die aufspeicherbare Lichtsumme naturgemäß von ersterer unabhängig; nur bei kleinen Konzentrationen ist die Lichtsumme der Aktivatormenge proportional, wie es sich (s. oben, Abb. 8) auch experimentell ergeben hatte.

Entsprechend der Tatsache, daß die Anlagerungsstellen und die Aktivatoren statistisch unabhängig voneinander verteilt sind, ist, wie zuerst LEWSCHIN und ANTONOW-ROMANOWSKIJ (51 b) experimentell gezeigt haben, auch das Abklingen der (langnachleuchtenden) LENARD-Phosphore grundsätzlich durch einen bi- oder höhermolekularen Vorgang bestimmt, der sehr empfindlich von der Temperatur abhängt. Näheres darüber wird in 15. berichtet.

8. Die gesamte, in einem Phosphor aufgespeicherte Anregungsenergie, die etwa bei Zimmertemperatur nur ganz langsam, z. B. im Verlauf mehrerer Stunden, zur Emission gelangt, läßt sich — entsprechend der „Aktivierbarkeit“ der angelagerten Elektronen durch die Wärmeenergie des Gitters — durch Erhitzen des Phosphors auf einige 100° in wenigen Minuten oder Sekunden „austreiben“: Das ist ein bequemes Mittel zur Messung der Lichtsumme solcher Phosphore (Photozelle an Elektrometer in Aufladeschaltung). Ein solches Austreiben bzw. beschleunigtes Abklingen wird jedoch, wie LENARD festgestellt hat, auch durch rotes oder ultrarotes Licht hervorgerufen: Bestrahlt man einen erregten Phosphor, so leuchten die vom „auslöschenden“ Lichte getroffenen Stellen mehr oder weniger hell auf („Ausleuchtung“) und bleiben nach Abschluß der (ultra-) roten Belichtung auf einer vorher gleichmäßig erregten Phosphorfläche als dunklere, „ausgelöschte“ Flecken erkennbar. Neben der Ausleuchtung bewirkt übrigens geeignete Bestrahlung eines vorher erregten Phosphors fast immer auch eine strahlungslose Vernichtung der in diesem aufgespeicherten Anregungsenergie; das Ergebnis der Bestrahlung ist dann nur eine Helligkeitsabnahme: „Tilgung“. Ausleuchtung und Tilgung werden zusammenfassend als Auslöschung bezeichnet. Beide sind übrigens charakteristisch von der Wellenlänge abhängig; eine typische „Auslöschungsverteilung“ zeigt Abb. 9. Während die Wellen-

längenabhängigkeit der Ausleuchtung im ganzen Bereich gleichmäßig verläuft, sind in der Verteilung der Tilgung zwei Gebiete zu unterscheiden: Die „langwellige Tilgung“, die zwei deutliche Maxima ( $\sim 7500$  und  $9000 \text{ \AA}$ ) aufweist, ist offenbar von der Ausleuchtung, bei der diese Maxima fehlen, ganz unabhängig. Die etwa bei  $6000 \text{ \AA}$  einsetzende und zu sehr hohen Werten ansteigende, „kurzwellige Tilgung“ dagegen hängt mit dieser eng zusammen, und man kann die beiden daher als einheitlichen Auslöschungsprozeß auffassen, der mit einer zwischen 0% (reine Tilgung) und 100% (reine Ausleuchtung) veränderlichen Lichtausbeute erfolgt. In der Tat fehlt zuweilen das Aufblitzen bei Bestrahlung ganz und die

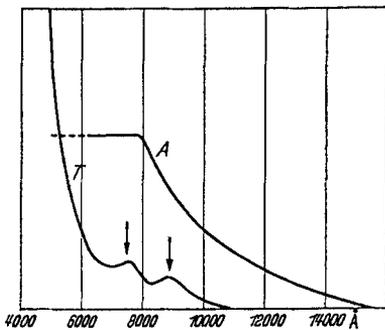


Abb. 9. Ausleuchtungs- und Tilgungsverteilung von  $\text{CaS} \cdot \text{Bi}$ ; die Pfeile bezeichnen die Maxima der „langwelligen Tilgung“. Nach P. LENARD: „Ausleuchtung und Tilgung.“ Heidelberg 1917.

Anregungsenergie wird vollkommen strahlungslos vernichtet. Die Lichtausbeute der Auslöschung zeigt übrigens die gleiche Wellenlängenabhängigkeit wie die Quantenausbeute der Anregung und sinkt wie diese nach kurzen Wellen zu stark ab; der starken Zunahme der Tilgung bei  $\lambda < 5000 \text{ \AA}$  entspricht die bei  $\lambda \sim 2500 \text{ \AA}$  einsetzende Abnahme der Anregbarkeit (bzw. der Quantenausbeute), die bei allen Sulfiden beobachtet wird. Ein ebensolcher Zusammenhang besteht auch zwischen der Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute

und der Auslöschung durch Temperaturerhöhung (s. 21.). Im übrigen läuft ja die Unterscheidung von Ausleuchtung und Tilgung auch praktisch stets auf die Messung des Lichtwirkungsgrades der Auslöschung hinaus. Seit LENARD sind aber solche Messungen kaum ausgeführt worden. Die Wellenlängenabhängigkeit von Ausleuchtung und Tilgung zusammen bestimmten z. B. BÜNGER und FLECHSIG an  $\text{KCl} \cdot \text{Tl}$  (13b). Auf die Deutung der Erscheinung wird in V. C. eingegangen. Für die „langwellige Tilgung“ fehlt bisher jede Erklärung. Ausleuchtung und Tilgung wird auch an  $\text{ZnS} \cdot \text{Phosphoren}$  beobachtet, und zwar (langwellige) Tilgung bevorzugt am  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ , Ausleuchtung dagegen vor allem am  $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$ .

Außer durch Wärme und Licht kann eine Ausleuchtung auch durch hohe elektrische Felder erfolgen. Allerdings wird dabei durch einmaliges Anlegen des Feldes immer nur ein kleiner Teil der Lichtsumme ausgetrieben, bzw. kann immer nur ein vorübergehendes Aufleuchten des Phosphors (z. B.  $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$ ) bewirkt werden; erst bei sehr hohen Feldstärken ( $> 15000 \text{ V/cm}$ ) ist eine dauernde Helligkeitssteigerung zu beobachten [GUDDEN und POHL (31d), siehe auch HINDERER: Ann. Physik 10, 265 (1931) sowie SCHMIDT: Ann. Physik 70, 161 (1923)]. Davon wohl zu unterscheiden ist die vor allem von DESTRIAU (16)

untersuchte Anregung der Lumineszenz von Kristallphosphoren durch starke elektrische Wechselfelder ( $\nu > 50 \text{ sec}^{-1}$ ), die zur Emission charakteristisch (feldstärkeabhängig) verschobener Banden führt, aber hier nicht näher diskutiert werden soll.

### III. Kristallphosphore mit isomorph eingebautem Aktivator<sup>1</sup>.

#### A. Vorwiegend mit Mangan aktivierte Stoffe (Silikate, Borate usw., $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$ ).

9. Die Silikatphosphore [und ebenso die diesen weitgehend ähnlichen Germanate (50), Borate (24), Phosphate<sup>2</sup> und vermutlich Titanate (97i)] haben, obwohl die grüne Lumineszenz des natürlichen Willemits ( $\text{Mn}$ -haltigen  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) seit langem bekannt ist, erst spät nähere Beachtung gefunden. Wegen ihrer chemischen Stabilität und ihrer günstigen lichttechnischen Eigenschaften sind sie aber dann sehr bald wichtige und vielfach angewandte „Leuchtstoffe“ geworden, denen neben den Sulfiden bzw. Oxyden und den Stoffen der Wolframgruppe in Hinsicht auf technische Anwendungen derzeit die größte Bedeutung zukommt.

Hauptvertreter ist der „künstliche Willemit“, ein mit Mangan aktivierte, durch Glühen von Kieselsäure und Zinkoxyd bei  $1100\text{--}1300^\circ \text{C}$  gebildetes Zinksilikat der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , das jedoch aus Präparationsgründen fast immer einen bis 50%igen Überschuß von  $\text{SiO}_2$  enthält<sup>3</sup>. Das Zinksilikat wird gewöhnlich als feinkörniges Pulver verwendet, behält aber sein Lumineszenzvermögen auch beim Einsintern in eine Glasunterlage im wesentlichen bei. Bei Anregung durch UV,  $\lambda < 3000 \text{ \AA}$ , leuchtet es in einer intensiven grünen Bande mit Maximum bei  $5250 \text{ \AA}$ , die sich mit steigendem  $\text{Mn}$ -Gehalt langsam in Richtung größerer Wellenlänge verschiebt (Abb. 10). Bei Zimmertemperatur (Optimum) verringert sich die Lumineszenzfähigkeit von 1%  $\text{Mn}$ -Gehalt an; bei  $100^\circ \text{K}$  emittieren aber noch Mischkristalle mit 20% Mangan, ebenso reines  $\text{MnSiO}_3$ <sup>4</sup> (Abb. 12). Näheres in Abb. 34, S. 250. Phosphorogenfreies  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  besitzt nach LEVERENZ und SEITZ (50)

<sup>1</sup> Exakt isomorpher Einbau in das Grundgitter ist nicht bei allen in diesem Kapitel beschriebenen Phosphoren erwiesen, jedoch als wahrscheinlich anzunehmen. Siehe auch Anm. 2, S. 186.

<sup>2</sup> Siehe z. B. DRP. Nr. 656213 (RANDALL), über „Schmelzmittel“  $\text{CdCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{MnCl}_2$  auch DRP. 699096 („Kadmiumchlorphosphat“).

<sup>3</sup> Vermutlich wirkt der  $\text{SiO}_2$ -Überschuß, der den Schmelzpunkt jedoch erheblich erhöht, ähnlich wie die Schmelzmittel der Sulfidphosphore als „Mineralisator“. Das Zustandsdiagramm des Systems  $\text{ZnO--SiO}_2$  [BUNTING (12)] zeigt in Übereinstimmung mit röntgenographischen Untersuchungen, daß es nur eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  gibt, nämlich den bei allen Temperaturen als Phenakitgitter stabilen „Willemit“ (Zinkorthosilikat). Anscheinend davon verschiedene Strukturen sind wahrscheinlich durch  $\text{SiO}_2$ -Einschlüsse vorgetäuscht. Über Halogenide als Schmelzmittel für Zinksilikat, insbesondere zur Herstellung der gelben „Modifikation“, siehe FONDA (21a).

<sup>4</sup> Siehe Anm. 1, S. 211.

eine breite blauviolette Emission (Maximum bei 4100 Å)<sup>1</sup>. Als Aktivator ist außer Mn mit Sicherheit nur V bekannt<sup>2</sup>, jedoch kaum untersucht. Abweichende Angaben beruhen vermutlich auf Präparationsfehlern.

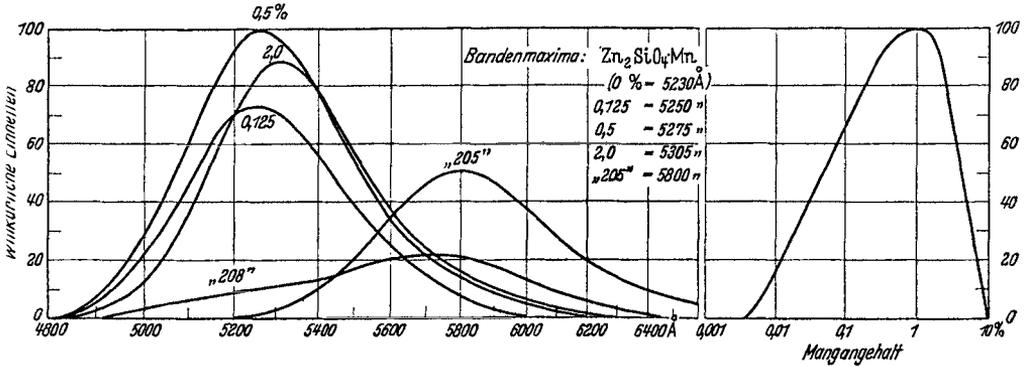


Abb. 10. Emissionsbanden des „künstlichen Willemits“ ( $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ ) bei verschiedenen Mangankonzentrationen und zweier „gelber“ Zinksilikatphosphore (Auer „205“ und „208“) bei Zimmertemperatur. Rechts: Konzentrationsabhängigkeit.

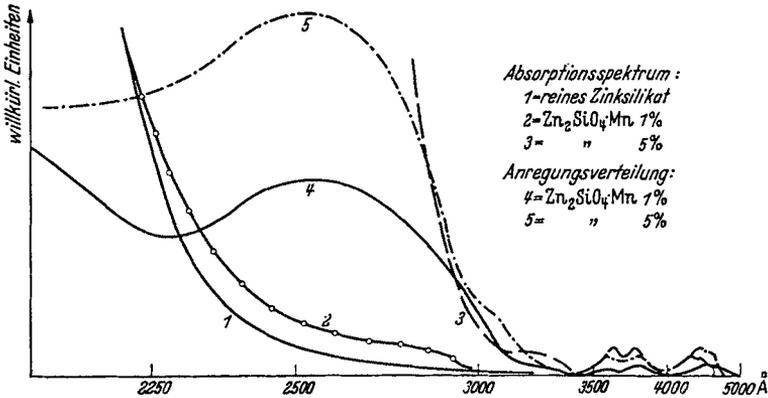


Abb. 11. Absorptionsspektrum und Anregungsverteilung von künstlichem Willemit ( $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ ). Nach KRÖGER (47).

Das Absorptions- (und Anregungs-) Spektrum eines typischen Willemitphosphors ist nach KRÖGER (47) in Abb. 11 wiedergegeben. An die

<sup>1</sup> Andere Autoren (z. B. KRÖGER) haben jedoch diese Emission nicht finden können; sie tritt nur bei Elektronenstrahlenanregung auf und ist möglicherweise z. B. auf das Bindemittel bzw. den Schichtträger oder auf Einschlüsse von  $ZnO$  zurückzuführen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß andere Autoren ebenfalls an reinem  $Zn_2SiO_4$  ganz andere Emissionsbanden gefunden haben, so z. B. EWLES (19a) bei 4700 Å und RANDALL (68c) bei 5300 Å. Nach LEVERENZ (50a) läßt sich die blauviolette Bande durch Zusatz von Zn-, Ti-, Hf- oder Th-Silikat oder -Oxyd so weit verstärken, daß praktisch weiße Leuchtschirmmaterialien entstehen. Übrigens beobachtete KABAKJIAN (40) bei Zinkborat eine ähnliche, bis ins UV reichende „Reinstoff-Emission“.

<sup>2</sup> Persönliche Mitteilung von Dr. A. RÜTTENAUER, Berlin.

sehr unscharfe „Kante“ der Grundgitterabsorption ( $\lambda \sim 2250 \text{ \AA}$ ) schließt sich ein zweites, vom Mn herrührendes Absorptionsgebiet mit einer zweiten, schärferen Kante bei  $\lambda \sim 3000 \text{ \AA}$  an; an dieses eine Reihe von einzelnen, bis ins Sichtbare reichenden Banden, die auch bei vielen anderen  $\text{Mn}^{++}$ -haltigen festen Stoffen — auch nichtlumineszenzfähigen — beobachtet sind<sup>1</sup> und die deshalb einem „inneren Übergang“ im Manganion zugeschrieben werden (47). Die Absorption in diesen Banden führt zu einer Emission, die mit der durch kürzerwellige Einstrahlung oder durch Elektronen anregbaren spektral vollkommen identisch ist. Ähnliche Verhältnisse liegen auch im Falle des  $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$  vor; bei diesem konnte nun festgestellt werden, daß die Anregung in den langwelligen  $\text{Mn}^{++}$ -Banden nicht mit einer äußerlich feststellbaren Ladungsbewegung innerhalb des Kristalls (Verlustwinkel) verbunden ist [„Fluoreszenz“ (25)]. In Analogie dazu muß auch bei den Silikaten angenommen werden, daß der Emissionsakt wirklich bei den „isomorph“ eingebauten  $\text{Mn}^{++}$ -Ionen stattfindet und nicht etwa anderen gleichzeitig im Zwischengitterraum eingelagerten Mn-Zentren (nach Art der Cu-Atome im  $\text{ZnS}$ ) zugeschrieben werden kann. Über die Deutung des Absorptionsspektrums s. V. B.

Reinstes  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$  wird noch durch Strahlung der Wellenlänge  $736/744 \text{ \AA}$  (Neon-Resonanzlinien) und schon von sehr langsamen Elektronen (10 V) zum Leuchten angeregt<sup>2</sup>. Das Leuchten klingt im allgemeinen nach einem Exponentialgesetz ab (20); die Abklingkonstante ist von der Herstellungsweise der Phosphore und von der Anregungsart unabhängig, nimmt aber mit zunehmender Mn-Konzentration merklich zu (s. Tabelle 2); bei 2,0% Mangan zeigt schließlich das in tiefer Temperatur noch streng exponentielle Abklingen von Zimmertemperatur an einen charakteristisch anderen Verlauf (s. Abb. 25!), der jedoch auch nicht durch ein einfaches hyperbolisches Gesetz darstellbar ist [JOHNSON und DAVIS (40)]. Meßbare Abweichungen von der einfachen exponentiellen Abklingkurve bzw. rein monomolekularen Reaktionsweise, findet man auch bei intensiver Elektronenstrahlanregung (63) oder, wenn man nach ANTONOW-ROMANOWSKIJ die Anklingfunktion untersucht, und zwar bereits bei wesentlich geringerer Mangankonzentration. Künstlicher Willemit besitzt außerdem besonders bei kleinen Aktivatorkonzentrationen

<sup>1</sup> Die langwelligsten von diesen Banden treten allerdings — als sehr unscharf begrenzte Gebiete geringfügig verstärkter Absorption — nur im  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  auf; sie sind vermutlich mit den Banden des  $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$  identisch.

<sup>2</sup> Störend auf die Erregbarkeit durch kurzwellige Strahlung und auf das Leuchtvermögen im allgemeinen wirken vor allem Fe, Ni, Cu. Außerdem ist bei kurzweiliger Anregung geringer Mangangehalt günstig [nach RÜTTENAUER (79)]. Siehe auch 20. Die Anregung von Zinksilikat- und ebenso übrigens von Zinksulfidphosphoren durch Neonresonanzstrahlung hat als erster RÜTTENAUER (79a) beschrieben. Vor kurzem haben SUGA und KAMIYAMA (J. opt. Soc. Amer.) davon ausgehend ein elegantes Verfahren zur photographischen Photometrie im Schumanngebiet ( $\lambda$  1000—230  $\text{\AA}$ ) angegeben und dabei die Anwendbarkeit auch von Kadmiumsilikat, Kadmiumborat und Magnesiumwolframat festgestellt.

und großem  $\text{SiO}_2$ -Überschuß („ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ “) ein kräftiges Phosphoreszenzvermögen, das jedoch z. B. durch Mahlen weitgehend zerstört wird und auch von der Präparationsweise, Mn-Gehalt usw. empfindlich abhängt (20). Das Abklinggesetz dieses lang dauernden Nachleuchtens hat bei kleiner Mn-Konzentration ( $< 0,5\%$ ) hyperbolischen Charakter (9).

Tabelle 2.  $E(t) = E_0 \cdot e^{-t/\tau}$ .

Nach (20) und (40b)	$1/\tau$
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 0,4\% \text{ Mn}$ . . .	77
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 + 0,01\% \text{ Mn}$	63
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 + 0,4\% \text{ Mn}$	73
(gemahlen) . . . . .	77 <sup>1</sup>
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 + 2\% \text{ Mn}$ . . .	(170) } nicht mehr
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 + 5\% \text{ Mn}$ . . .	(540) } exponentiell
$\text{ZnBeSiO}_4 \cdot \text{Mn}$ (im Mittel).	125
$\text{CdSiO}_3 \cdot \text{Mn}$ . . . . .	33

Neben grünleuchtendem „künstlichen Willemit“ ist auch eine gelbleuchtende und eine rotleuchtende Form des Mn-haltigen Zinksilikats bekannt, die beide auch Phosphoreszenzfähigkeit zeigen. Sie sind zuerst von SCHLEEDE und GRUHL (84) beschrieben und später von DOBISCHKEK (17) bzw. FONDA (21 b) als typische Tieftemperaturmodifikationen erkannt worden, die amorphe Leucht Komplexe enthalten („Vorformen“ des Willemits); sie entstehen aber — außer bei niedriger ( $< 500$  bzw.  $750^\circ \text{C}$ ) — auch bei rascher Abkühlung von sehr hoher Temperatur ( $1500^\circ \text{C}$ ), und zwar vor allem bei großem  $\text{SiO}_2$ -Überschuß. Ihre Röntgendiagramme zeigen je nach dem

$\text{ZnO} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis Christobalit- oder Zinkoxydlinien. Die Emissionsverteilung eines bei hoher Glüh Temperatur hergestellten „gelben“ Zinksilikats ist in Abb. 10 wiedergegeben („205“), ebenso die eines aus gelbem und grünem offenbar mechanisch gemischten

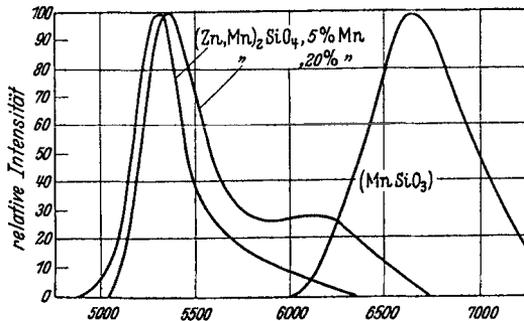


Abb. 12. Emissionsbanden von  $(\text{Zn,Mn})_2\text{SiO}_4$  mit 5 bzw. 20% Mangan und von  $\text{MnSiO}_3$  bei  $-180^\circ \text{C}$ . Nach KRÖGER (47).

Präparats („208“). Mit gelber Farbe leuchten nach DOBISCHKEK (17) auch  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$ -haltige Gläser.

10. Außer  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$  ist auch Mn-haltiges Cd-, Mg- und Ca-Silikat leuchtfähig; ferner  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4 \cdot \text{Mn}$ ,  $\text{Zn}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{Mn}$ ,  $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{Mn}$ ,  $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Mn}$ ,  $\text{Cd}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Mn}$  (Abb. 13) und  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 \cdot \text{Mn}$  (97h);  $\text{Be}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$  (Phenakit) leuchtet nur schwach und, ebenso wie  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$ , nur bei

<sup>1</sup> Die scheinbare Erhöhung der Abklingkonstante durch Mahlen des Phosphors ist auf die Verminderung des langdauernden Nachleuchtens zurückzuführen (s. u.).

Elektronenstrahlenanregung,  $MnSiO_3$ <sup>1</sup> nur bei tiefer Temperatur. Vom physikalischen und technischen Gesichtspunkt aus verdienen besonderes Interesse die Systeme mit zwei verschiedenen Kationen wie  $(Be,Zn)_2SiO_4 \cdot Mn$ ,  $(Zn,Cd)_2SiO_4 \cdot Mn$ <sup>2</sup>,  $(Mg,Zn)_2SiO_4 \cdot Mn$  und auch  $(Zn, Mn)_2SiO_4$ <sup>1</sup> (Abb. 12, 14, 15). Anders als die Silikate des Cd, Mg und Ca sind diese mit

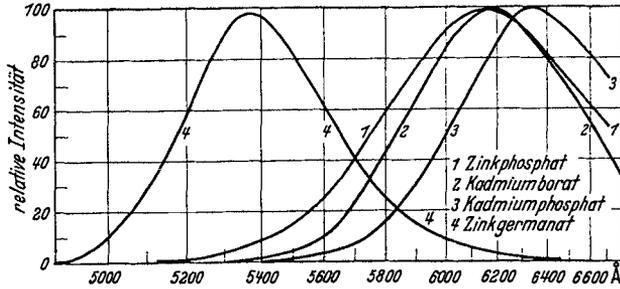


Abb. 13. Emissionsbanden verschiedener Mn-aktivierter Leuchtstoffe der Silikatgruppe bei Zimmertemperatur.

der „Normalsubstanz“ Zinksilikat unmittelbar vergleichbar, weil sie wie Willemit im Phenakitgitter kristallisiert sind. Mit Ausnahme des  $(Zn,Mg)_2SiO_4 \cdot Mn$  (dessen Emissionsspektrum sich von dem des  $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$  nicht unterscheidet) emittieren alle diese Mischkristallphosphore zwei selbständige Banden, deren eine (kurzwellige) mit der Willemitbande identisch ist.

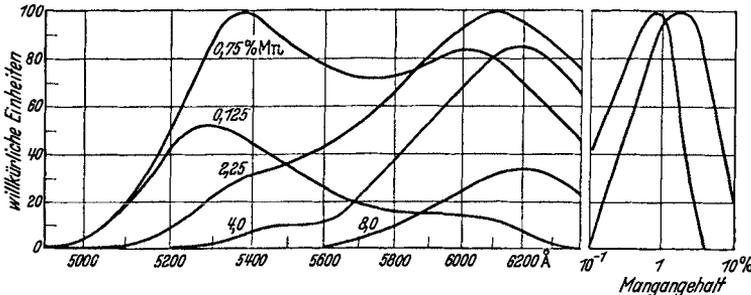


Abb. 14. Emissionsbanden von  $(Be,Zn)_2SiO_4 \cdot Mn$  (50 Mol. % Be) bei etwa  $-130^\circ C$ . Daneben: Konzentrationsabhängigkeit der beiden Einzelbanden.

Die zweite, langwellige Bande ist demgegenüber für das zweite Kation charakteristisch und in ihrer Lage von dessen Natur, in ihrer Intensität von dessen Konzentration abhängig; außerdem ist das Intensitätsverhältnis der beiden Banden stets mit dem Mangengehalt veränderlich,

<sup>1</sup>  $Mn_2SiO_4$  bildet mit  $Zn_2SiO_4$  bis  $\sim 45$  Mol.-% Mn homogene Mischkristalle mit Willemitstruktur. Reines  $Mn_2SiO_4$  (Tephroit) ist auch bei tiefer Temperatur nicht leuchtfähig, dagegen aber ein aus der Schmelze kristallisiertes Präparat der Zusammensetzung  $MnSiO_3$  mit Rhodonitstruktur [KRÖGER (47)]; s. Abb. 12.

<sup>2</sup> Nach GRUHL (28) bilden sich homogene Mischkristalle bis zu 20 % Cd-Gehalt.

was durch die unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit der beiden Arten von „Zentren“ erklärt werden kann. Die Natur dieser „Zentren“ veranschaulicht Abb. 16. Das Phenakitgitter ist, wie daraus hervorgeht,

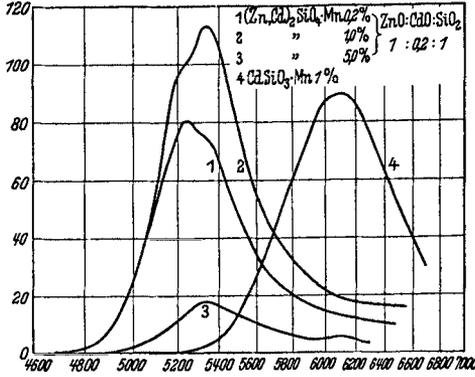


Abb. 15. Emissionsbanden von  $(\text{Zn,Cd})_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$  und  $\text{CdSiO}_3 \cdot \text{Mn}$  bei Zimmertemperatur.

aus parallel liegenden Reihen von Sauerstoffionen und solchen, die abwechselnd ein Si und zwei Be bzw. Mg, Zn, Cd oder Mn enthalten, aufgebaut. Jedes  $\text{Mn}^{++}$ -Ion („Zentrum“) hat daher stets nur ein Metallion als Nachbar; ist das ein Zn-Ion, so liegt ein „Willemit-Zentrum“ vor, ist es z. B. ein Be-Ion, dann hat man es mit einem „Phenakit-Zentrum“ zu tun. Dementsprechend stimmt die Emissionsfarbe des Mn-haltigen Beryllsilikats (rosa), das nur „Phenakit-Zentren“ enthält, mit der eines  $(\text{Zn,Be})_2\text{SiO}_4$ -Mischkristallphosphors sehr hoher Be- und Mn-Konzentration (z. B. 75 bzw. 2%) praktisch überein;  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$  würde, wenn es im Phenakittyp kristallisiert wäre, vermutlich die gleiche Bande emittieren wie  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$ . Übrigens hat das  $\text{Mg}^{++}$ -Ion nahezu die gleiche Größe wie das  $\text{Zn}^{++}$ , und die Frequenz des Bandenmaximums erreicht bei diesem Radius ( $\sim 0,8 \text{ \AA}$ ) ihren größten Wert; bei kleinem (Be) ebenso wie bei großem (Cd, Mn)

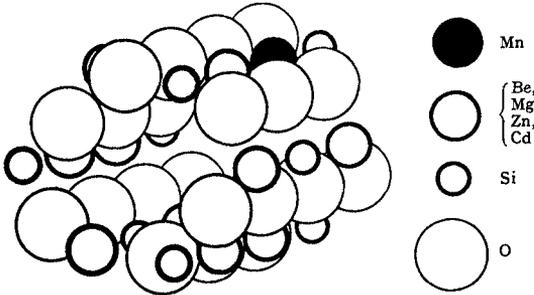


Abb. 16. Aufbau des Phenakit- (Willemit-) Gitters. Die Radien der Gitterbausteine sind der Übersichtlichkeit wegen stark verkleinert; die Radienverhältnisse entsprechen ungefähr dem Fall des Willemits (Zn). Der dargestellte Bereich umfaßt etwa die Hälfte der Elementarzelle; jedoch sind die außenliegenden O-Reihen, die je zwei („auf Lücke“) innenliegende zu einer Kette von Tetraedern ergänzen, aus Darstellungsgründen weggelassen.

Volumen des „Nachbarkations“ ist sie kleiner; die Emissionsbande eines „ $\text{Hg}_2\text{SiO}_4$ -Zentrums“ müßte im Ultrarot liegen.

Dieser Sachverhalt ist von grundsätzlicher Bedeutung; er zeigt, daß der Lumineszenz der Silikatphosphore gänzlich andere Verhältnisse zugrunde liegen als der der Sulfide und Oxyde. In gewisser Hinsicht unterscheidet er die Silikate auch vom  $(\text{Zn,Cd})\text{S} \cdot \text{Mn}$ , bei dem zwar (mit zunehmendem Cd-Gehalt) ebenfalls eine Schwächung der im Gegensatz zu den anderen Sulfidbanden unveränderlich bei  $5850 \text{ \AA}$  liegenden Bande beobachtet wird, aber keine neue, für das Cd-Nachbarion charakteristi-

sche Bande auftritt. Allerdings hat im Sulfidgitter das  $Mn^{++}$ -Ion nicht einen, sondern vier noch dazu ziemlich weit entfernte Nachbarn, deren Einfluß anscheinend nur summarisch in der Gitterkonstante zum Ausdruck kommt.  $(Zn,Be)S \cdot Mn$  ist bisher nicht untersucht worden.

11. Der Einfluß des Kations auf die Emission der Silikatphosphore, der im Auftreten von besonderen Mischkristallbanden und in den starken Veränderungen der Bandenlage mit der Natur des Kations zum Ausdruck kommt, tritt noch deutlicher bei der Untersuchung der Lumineszenz Mn-haltiger Silikat- (und Borat-) Gläser in Erscheinung. Nach DOBISCHKEK (17) sind solche Gläser nur dann leuchtfähig, wenn sie — außer dem Aktivator Mn — mindestens eins der Kationen Zn, Cd, Ca, Mg, Be enthalten; reines Bleiglas z. B. leuchtet, auch wenn es Mn-haltig ist, nicht. Offenbar ist also für den Emissionsvorgang die Umgebung, in die die Mn-Ionen eingebettet sind, bzw. die Natur der dem  $Mn^{++}$  benachbarten Kationen ausschlaggebend, und die Leuchtfähigkeit scheint überhaupt an die Existenz einer bestimmten, auch im Glaszustand noch weitgehend realisierten „Ionenkonfiguration“ gebunden zu sein. Die Ergebnisse FONDAS (21 b) über die gelbe bzw. rote Emission amorpher „Komplexe“, die sich bei bestimmter chemischer Zusammensetzung und Präparationsweise im manganaktivierten Zinksilikat ausbilden, bestätigen diese Vorstellung.

KRÖGER (47) hat demgegenüber vorgeschlagen, die Leuchtfähigkeit der Silikatphosphore als Eigenschaft des  $Mn^{++}$ -Ions bzw. als Folge einer inneren Elektronen-Übergangsmöglichkeit, nach Art der in Seltenen Erden und anderen „Übergangselementen“ (Cr) bekannten aufzufassen, und die Emissionsbande daher mit den in 9. erwähnten, zweifellos Übergängen innerhalb des  $Mn^{++}$ -Ions zuzuschreibenden Absorptionsbanden in engen Zusammenhang gebracht. Diese Erklärungsweise dürfte jedoch kaum zutreffen; denn während die charakteristischen Absorptionsbanden ganz bestimmte in den verschiedenen  $Mn^{++}$ -haltigen Stoffen nahezu identische Frequenzen besitzen, ist ja die Lage der Emissionsbande mit der Natur des Kations sehr stark veränderlich; die Frequenz des Emissionsmaximums läßt sich dementsprechend auch nicht in die Folge der Absorptionsübergänge einordnen und scheint viel eher, worauf der starke Einfluß der Nachbarkationen hindeutet, einen Übergang aus einem räumlich sehr „ausgedehnten“ Elektronenzustand der Mn-Kation-Konfiguration in den Grundzustand darzustellen.

Auch im folgenden ist ein Hinweis darauf zu erblicken: Im Gegensatz zu Sulfiden und Oxyden, an deren Emissionsbanden nie auch nur andeutungsweise eine Auflösung in Linien oder Einzelbanden beobachtet werden konnte, zeigen die Emissionsbanden der Silikate und Borate bei  $< 20^\circ K$  eine Schwingungsstruktur [z. B. RANDALL (68c)], wie sie ähnlich, nur bereits bei viel höherer Temperatur, z. B. in den Uranyl-salzspektren zu beobachten ist, bei leuchtfähigen Ionen mit inneren Übergängen aber nicht aufzutreten pfligt. Bei Chrom und den Seltenen Erden

werden zwar, außer den durch die Kristallfelder aufgespaltenen Hauptlinien, oft auch schwächere Nebenlinien beobachtet, deren Frequenzabstände von den intensiven Hauptlinien mit den Ramanfrequenzen der Muttersubstanzen übereinstimmen; aber die Struktur dieser Emissionsspektren ist doch eine so völlig andere, daß auch der zugrunde liegende Emissionsvorgang ein prinzipiell anderer zu sein scheint.

Wie Beobachtungen an künstlichem Willemit und an  $Zn_3B_2O_5 \cdot Mn$  (RANDALL, Abb. 17) zeigen, scheint übrigens die Analogie zum Schema der Uranylfluoreszenz sogar ziemlich weit zu gehen; genau wie dort tritt

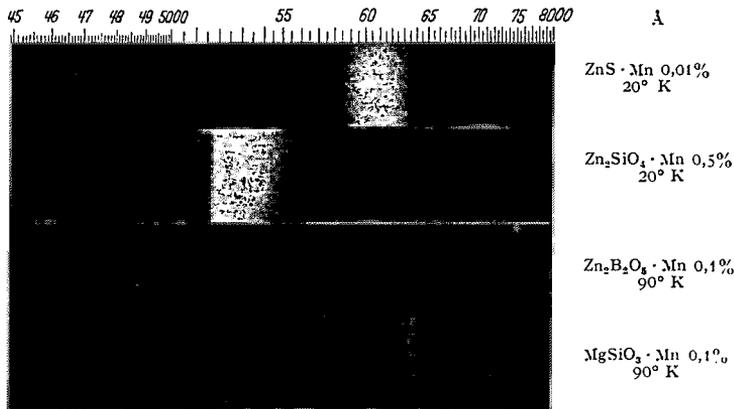


Abb. 17. Emissionsbanden verschiedener „Konfigurations-Phosphore“ bei tiefer Temperatur (90 bzw. 20° K). Nach RANDALL (68c).

nämlich am kurzwelligen Ende einer Anzahl von (bei Zn-Silikat bzw. -Borat allerdings nur unvollständig aufgelösten) äquidistanten Schwingungslinien in wesentlich größerem Frequenzabstand eine weitere (bei der in Silikatphosphoren für die Auflösung nötigen tiefen Temperatur von 20° K allerdings nur sehr schwache) Linie auf, die wahrscheinlich den Übergängen aus einem höheren Schwingungsterm des Anregungszustandes<sup>1</sup> entspricht [s. (86)]. Da der Frequenzabstand zur Null-Linie größer ist als die Äquidistanz der übrigen Linien, liegt anscheinend die Schwingungsfrequenz dieses Anregungszustandes bedeutend höher als die des Grundzustandes; das wiederum deutet auf stärkere rücktreibende Kräfte und größere „Raumausdehnung“ des Anregungszustandes und bestätigt insofern den starken Einfluß der Umgebung des  $Mn^{++}$  auf die Lage der Emissionsbande. In diesem Sinne soll die Lumineszenz der Silikatphosphore (und ebenso der Borate usw.) als „Konfigurations-

<sup>1</sup> Die von BIRUS und SCHÖN (8a) bei verschiedenen Silikatphosphoren festgestellte Temperaturabhängigkeit der (violettten) Bandenhalbwerte ( $\sim 1,8$  kT), die seinerzeit fälschlich auf die Termdichtefunktion des oberen Bandes zurückgeführt worden war, ist vermutlich als summarischer Ausdruck für die temperaturabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit dieses Schwingungsterms aufzufassen.

leuchten“<sup>1</sup> aufgefaßt und bezeichnet werden. Man muß annehmen, daß auch die im nächsten Abschnitt zu besprechenden mit Schwermetallionen aktivierten Alkalihalogenidphosphore ein solches „Konfigurationsleuchten“ aussenden, und daß in ihnen überhaupt ein ähnlicher Lumineszenzmechanismus wirksam ist wie in den Silikaten und wahrscheinlich auch in allen anderen durch isomorph eingebaute Ionen aktivierten Kristallphosphoren.

Das trifft vor allem auf das System ZnS—CdS—MnS zu, in dem ja das  $Mn^{++}$  ebenfalls an normalen Gitterplätzen eingebaut ist (47), und das dementsprechend nicht die für andere Zinkcadmiumsulfide charakteristische Rotverschiebung der Emission mit wachsendem Cd-Gehalt<sup>2</sup> aufweist, obwohl die der Grundgitterabsorption vorgelagerte

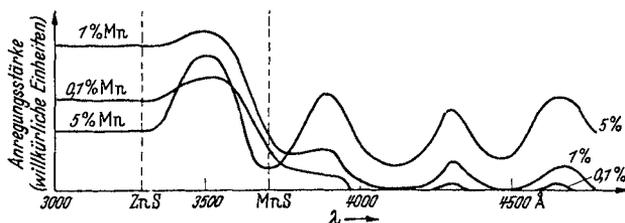


Abb. 18. Anregungsspektrum der ZnS · Mn-Phosphore mit 0,1, 1 und 5% Mangan Gehalt. Die Absorptionskanten von ZnS und MnS sind angedeutet. Nach KRÖGER (47).

Manganabsorptionskante eine solche Verschiebung zeigt (s. Abb. 4 und 18). Wie  $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$  besitzt auch  $ZnS \cdot Mn$  außer dieser „Kante“ (bei 3650 Å) eine Anzahl für das  $Mn^{++}$ -Ion charakteristischer Absorptionsbanden, die zum Teil eine ziemlich ausgeprägte Schwingungsstruktur erkennen lassen (Tabelle 3)<sup>2</sup>; die kurzwelligen, auch an nichtleuchtfähigen  $Mn^{++}$ -haltigen Stoffen beobachteten, schmalen Banden im Ultraviolett sind hier jedoch durch die „bandartige“ Mn-Absorption verdeckt. Auch bei  $ZnS \cdot Mn$  [s. Abb. 18 (47)] wird in diesen Banden, besonders bei hohem Mn-Gehalt, die gleiche Emission angeregt wie bei kürzerwelliger Einstrahlung, jedoch nach KRÖGER keine Phosphoreszenz; ob sie eine „Serie“ bilden, die etwa auch die Emissionsbande mit umfaßt, ist unsicher. Ähnliches gilt auch für  $(Zn,Cd)S \cdot Mn$ - und  $CdS \cdot Mn$ -Phosphore (47) (s. auch 20.). Über das Abklingen von  $ZnS \cdot Mn$  berichtet DE GROOT (30a).

Wie sich aus der Häufigkeit, mit der gerade Mn aktivierend wirkt und aus der Tatsache der Lumineszenzfähigkeit vieler reiner Mangansalze

<sup>1</sup> Im Gegensatz zum Konfigurationsleuchten, das offenbar für isomorph in das Grundmaterial eingebaute Aktivatoren charakteristisch ist, nimmt an der Emission der durch Atome aktivierten Oxyde, Sulfide usw. der ganze Kristall teil; die letztere wird daher — in Anlehnung an eine bereits früher von KRÖGER vorgeschlagene Ausdrucksweise [„lattice emission“ (47)] — als „Gitterleuchten“ bezeichnet (s. hierzu 17.).

<sup>2</sup> Die drei stärksten von diesen Banden hat TOMASCHEK entdeckt.

ergibt<sup>1</sup>, liegt freilich dabei anscheinend auch eine spezifische Eigenschaft des  $Mn^{++}$ -Ions zugrunde, die sicherlich in dessen besonderer Elektronenkonfiguration ( $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^5$ , nichtabgeschlossene  $d$ -Schale)<sup>2</sup> ihre Ursache hat. Allerdings ist ein „innerer Übergang“ nach Art der  $F-G$ -

Tabelle 3. Charakteristische Absorptionsbanden des  $ZnSMn$ . Scharfe Kanten (bei  $-180^\circ C$ ) *Schrägdruck*. Nach KRÖGER (47).

Absorptionskanten		Differenzen ( $cm^{-1}$ )	
$\lambda$	$cm^{-1}$	Feinstruktur	Bandenabstände
3960	25300	—	2250
4340	23050	—	
4528	22100	270	
4582	21830	280	1770
4640	21550	270	
4700	21280		
4910	20360	120	
4940	20240	120	1400
4970	20120	120	
5000	20000	120	
5030	19880	120	
5060	19760		1360
5400	18520	—	1120
5760	17400		

Übergänge des  $Cr^{+++}$  aus den oben angeführten Gründen wenig wahrscheinlich. Da aber der Lumineszenzvorgang — wie aus der Möglichkeit der Anregung im „Grundgitter“ und aus der Tatsache der Phosphoreszenzfähigkeit folgt — aller Wahrscheinlichkeit nach unter Beteiligung eines „Leuchtelektrons“ verläuft, ist der Anregungszustand vermutlich ein Term der  $3s^2 p^6 d^6$ -Konfiguration. Der Übergang eines Elektrons in den Verband des Mangans macht den Einfluß der „Umgebung“ verständlich. Die  $Mn^{++}$ -Banden des  $ZnSMn$  entsprechen dann wahrscheinlich Übergängen in höhere  $3s^2 p^6 d^6$ -Terme, die schärferen, auch an  $Mn^{++}$ -Salzen beobachteten Banden der Silikate (zwischen 3000 und 4000 Å) dagegen solchen innerhalb der  $3s^2 p^6 d^5$ -Konfiguration; durch Aufnahme eines Elektrons müßten diese „spontan“ in den Ausgangsterm der Emission ( $d^6$ ) über-

gehen können. Genaueres ist darüber jedoch noch nicht bekannt; s. auch 18. (Termschema).

### B. Schwermetallaktivierte Alkalihalogenide.

12. Weniger vom technischen als vielmehr vom physikalischen Gesichtspunkt der Deutung des Leuchtvorganges aus verdienen auch die

<sup>1</sup> Insbesondere RANDALL (68c) hat, meist allerdings nur bei tiefer Temperatur, bei einer ganzen Anzahl von Manganverbindungen Lumineszenzfähigkeit festgestellt und auf die große Ähnlichkeit der entsprechenden Emissionsbanden hingewiesen. Eine Zusammenstellung aller durch  $Mn$  aktivierbaren Stoffe findet sich bei KRÖGER (47).

<sup>2</sup> Siehe dazu RANDALL (68c) und KRÖGER (47).

zuerst in Göttingen, und zwar in Form von großen Einkristallen dargestellten, mit Tl, Ag, Cu<sup>1</sup>, Pb und Sn aktivierten Alkalihalogenide (35b) großes Interesse, da an ihnen zuerst die durch den Aktivatorgehalt hervorgerufenen Änderungen des Absorptionsspektrums genau studiert werden konnten und infolgedessen z. B. auch genaue Bestimmungen der Quantenausbeute möglich waren (13a). Alle diese „Alkalihalogenidphosphore“ weisen in dem der Reinkristallabsorption vorgelagerten Gebiet ( $\lambda = 2000\text{—}3000 \text{ \AA}$ ) eine Anzahl für den Aktivator charakteristischer Absorptionsbanden auf, deren Lage außer von der Art des Aktivators sehr stark von der Natur des Halogens, aber kaum von der des Kations abhängt. Genauer untersucht sind insbesondere die Phosphore mit Tl-Zusatz, deren Absorptions- und Emissionsspektren in Abb. 19 dargestellt sind. Die Emissionsbanden sind etwas stärker auch von der Art der umgebenden Alkaliionen abhängig; die Intensitätsverteilung innerhalb der Einzelbanden ist bei Fluoreszenz und im Nachleuchten stets die gleiche.

In der langwelligen, schwächeren Absorptionsbande wird nur Fluoreszenz (s. 3.), in der kürzerwelligen, stärkeren dagegen auch Phosphoreszenz erregt, allerdings mit sehr viel kleinerer Intensität. Für die Fluoreszenz ist nach BÜNGER (13a) die Quantenausbeute in allen Banden die gleiche (KCl·Tl:  $\sim 0,5\text{—}0,8$ , wobei jedoch eine nur in Fluoreszenz auftretende längerwellige Emissionsbande<sup>2</sup> nicht berücksichtigt ist); bei der Phosphoreszenzanregung (kurzwellige Absorptionsbande) ist dagegen die (volle) Lichtsumme dem Absorptionsvermögen für die anregende Strahlung proportional. Die Abklingzeit der Fluoreszenz wird mit etwa  $10^{-5}$  sec angegeben, ist jedoch nie genau bestimmt worden. Die Phosphoreszenz ist — im Gegensatz zu früheren Feststellungen — ein bimolekularer Vorgang mit hyperbolischem, von der Tl-Konzentration unabhängigem Abklinggesetz (9,65) (Exponent:  $\alpha = 1,3$ ); die mit dem Auge feststellbare Nachleuchtdauer beträgt maximal etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde. Bei langwelliger Bestrahlung wurde Auslöschung beobachtet (13b).

Die an den Phosphoren beobachteten charakteristischen Absorptionsbanden, insbesondere die langwellige, in der nur Fluoreszenzanregung stattfindet, wurden von FROMHERZ<sup>3</sup> auch z. B. an thalliumhaltigen Lösungen mit starkem Halogenionenüberschuß festgestellt und dort

<sup>1</sup> Cu-Ionen lassen sich nur bei hoher Temperatur und nur in kleinen Mengen einbauen; nach dem Abkühlen verschwindet die durch sie hervorgerufene Lumineszenzfähigkeit allmählich, wird aber durch kurzzeitiges Erhitzen wieder hervorgebracht. Auch Silber ist anscheinend nur in kleiner Konzentration einbaufähig und neigt zur Bildung von Ag-Halogenideinschlüssen. BÜNGER und FLECHSIG erwähnen auch einen KCl-Fe-Phosphor (13b).

<sup>2</sup> Diese (gelbgrüne) Bande, die besonders intensiv bei hoher Tl-Konzentration, aber stets nur im Mitleuchten auftritt, hat offenbar auch andere Anregungseigenschaften als die ultraviolette. Sie stellt möglicherweise die Emission von „Zentren“ dar, die zwei unmittelbar benachbarte Tl-Ionen enthalten; siehe dazu die Arbeit von SEITZ (92a), in der fälschlich die Phosphoreszenzfähigkeit auf solche „Doppelzentren“ zurückgeführt wird.

<sup>3</sup> Zitat bei HILSCH (35b).

Ionenkomplexen nicht genau angegebbarer Zusammensetzung [z. B.  $(\text{TlCl}_4)^{3-}$  oder  $(\text{TlCl}_6)^{5-}$ ] zugeordnet; andererseits finden sie sich auch an reinen Kristallen z. B. von  $\text{TlCl}$  wieder, wobei insbesondere die kurzwellige Bande allerdings stark nach längeren Wellen verschoben ist [HILSCH

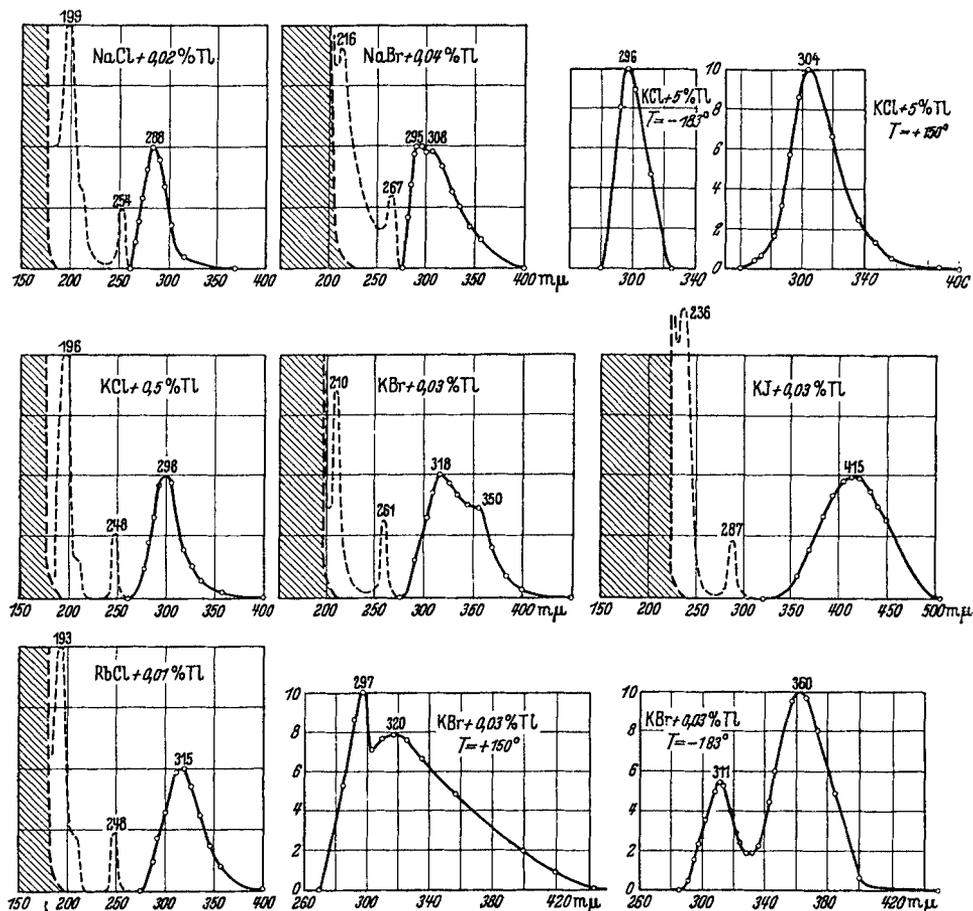


Abb. 19. Absorptions- und Emissionsbanden der Tl-aktivierten Alkalihalogenidphosphore. Die Gebiete der Reinkristallabsorption sind schraffiert angedeutet. Für  $\text{KCl} \cdot \text{Tl}$  und  $\text{KBr} \cdot \text{Tl}$  ist auch die Temperaturabhängigkeit der Emission dargestellt. Nach v. MEYEREN (55).

und POHL (35a)]<sup>1</sup>. Ferner wurde aus Breite und Höhe der Absorptionsbanden berechnet, daß bei Tl-haltigen Phosphoren die Zahl der Disper-

<sup>1</sup> Wie die oben erwähnten Lösungen ist dementsprechend bei tiefer Temperatur auch reines Thallochlorid „fluoreszenz“fähig (35a). Die Emission der Phosphore (das ist Kristalle!) ist allerdings stets kurzwelliger als die der in saurer Lösung vorhandenen Komplexe [s. z. B. PRINGSHEIM und VOGELS: *Physica* 7, 225 (1940)], was mit gleichartigen Erfahrungen bei der Kristallisation von leuchtfähigen Zinksilikat- oder -boratgläsern übereinstimmt [s. DOBISCHEK (17) und CURIE (15b, c)].

sionselektronen der bei der Herstellung der Kristalle in der Schmelze vorhandenen TI-Menge entspricht (43); bei Silber bildet diese aber nur einen oberen Grenzwert (s. a. Anm. 1, S. 217). Die Absorptionsspektren müssen daher wahrscheinlich isomorph eingebauten TI-Ionen zugeschrieben werden<sup>1</sup>, die die Alkaliionen ersetzen, und deren Termstruktur dabei weitgehend nur durch die unmittelbar benachbarten Halogenionen bestimmt ist (Ionenkristalle!); in Mischkristallen z. B. von KCl und KBr liegt die TI-Bande daher bei unveränderter Breite zwischen derjenigen von KCl und der von KBr. Über die Art des Einbaues zweiwertiger Aktivatorionen ( $Pb^{++}$ ,  $Sn^{++}$ ) ist nichts Näheres bekannt; ihre Absorptionsbanden sind ebenfalls den an entsprechenden Lösungen gefundenen sehr ähnlich (37).

#### IV. Andere kristallphosphorartige Systeme.

13. Außer den in II. und III. beschriebenen Phosphoren ist eine große Anzahl anderer lumineszenzfähiger Systeme bekannt, von denen nicht genau feststeht, zu welcher der beiden Klassen sie zu zählen sind, und ob sie überhaupt als „Kristallphosphore“ betrachtet werden dürfen. Ein unverhältnismäßig großer Teil der im Laufe der Jahre beschriebenen Lumineszenzerscheinungen beruht freilich lediglich auf spurenweiser Anwesenheit irgendwelcher Verunreinigungen, z. B. auch fluoreszierender organischer Moleküle; andere — und besonders solche, die nur bei tiefer Temperatur auftreten — stellen wirkliche Reinstofflumineszenzen dar, und sollen deshalb, mit Ausnahme des Leuchtens der Wolframate usw., hier außer Betracht bleiben. Eine Anzahl von zum Teil sicher mischkristallartigen Systemen zeigt jedoch ein typisches Fremdstoffleuchten; diese seien, auch soweit sie keine eigentlichen Phosphoreszenzerscheinungen aufweisen, hier kurz betrachtet.

Durch das Fehlen eines langdauernden Nachleuchtens sind — vermutlich infolge ihres speziellen Gitterbaues — z. B. die mit Mn und Pb (auch Hg) aktivierten Halogenide von Zn, Cd und Ca gekennzeichnet [„Schichtengitterfluorophore“, KUTZELNIGG (48a, b)]. Sie emittieren bei Anregung durch UV oder durch Röntgenstrahlen rote bis grüne Banden, die denen der entsprechenden Silikatphosphore recht ähnlich sind. Die Aktivatoren sind zweifellos mischkristallartig eingebaut, ihre Konzentration kann bis 10% und mehr betragen (!). Das Abklingen folgt einem Exponentialgesetz (1).

<sup>1</sup> Das würde z. B. Komplexen der Zusammensetzung  $(TiCl_6)^{5-}$  entsprechen; die Koordinationszahl der in saurer Lösung (Halogenüberschuß!) vorhandenen Komplexionen, die ähnliche Absorptionsbanden besitzen wie die Phosphore und ebenfalls lumineszieren, ist allerdings im Falle des Thalliums möglicherweise, in anderen Fällen (Sn!) bestimmt kleiner als 6; eine Einlagerung von z. B.  $(TiCl_6)^{3-}$ -Ionen in das NaCl-Gitter ist aber so unwahrscheinlich und andererseits das Absorptionsspektrum so wenig von der Koordinationszahl abhängig, daß isomorpher Einbau in den Kristallphosphoren mit Sicherheit anzunehmen ist. Dieser Meinung ist auch KOCH (43).

Wahrscheinlich mischkristallartigen Aufbau besitzen auch die zuerst von E. WIEDEMANN und G. C. SCHMIDT (105) hergestellten, gleichfalls vorwiegend mit Mn aktivierten Sulfate der zweiten Gruppe des P.S.<sup>1</sup>, die bereits vor dem Glühen eine schwache Leuchtfähigkeit aufweisen, durch den Glühprozeß jedoch auch phosphoreszenzfähig werden; sie lassen sich am besten durch Elektronen (Kathodenstrahlen) anregen. Ähnliches gilt anscheinend für die Karbonate; die mit Bi, Cu und Pb aktivierten Karbonate von Ca, Sr und Ba enthalten allerdings vermutlich große Mengen Oxyd und sind daher eigentlich als LENARD-Phosphore zu betrachten; gewisse Arten von Kalkspat sollen bei Kathodenstrahlanregung gelb phosphoreszieren.

Unsicherheit herrscht z. B. hinsichtlich der Leuchtfähigkeit des durch Kohlenstoffspuren aktivierten Siliziumdisulfids  $\text{SiS}_2 \cdot \text{C}$  (97e), der Nitride von Aluminium [ $\text{AlN} \cdot \text{Si}$ , (97f)] bzw. Bor [ $\text{BN} \cdot \text{C}$ , (97c)] und der unter anderem durch Sn aktivierbaren Kieselsäure ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Sn}$ ), ebenso in bezug auf die oft sehr starke Lumineszenzfähigkeit des Quarzglas und der meisten Silikatgläser, die z. B. bei Anwesenheit von Cu, Pb, Mn oder  $\text{Ag}^2$  usw. charakteristische Emissionsfarben besitzen. Dagegen lassen sich bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zwei Fälle streng unterscheiden [TIEDE und PIWONKA (97h)]: Die als Oxyde mit der Grundsubstanz nicht isomorphen und daher vermutlich atomar eingebauten (?) Aktivatoren Pt und  $\text{Mn}^3$  verursachen typische Phosphoreszenzerscheinungen, die zweifellos isomorph eingebauten Aktivatoren Rh, V, Ga und Fe aber nur Fluoreszenz, das ebenfalls mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  isomorphe  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  die bekannte rote Fluoreszenz des Rubins. Ähnliches gilt auch für die natürlichen und künstlichen Spinelle. Das Leuchten des  $\text{Cr}^{+++}$ , dessen im wesentlichen aus zwei breiten Linien bestehendes Spektrum durch die inneren Übergänge  ${}^2\text{G}$  bzw.  ${}^2\text{H} \rightarrow {}^4\text{F}$  gedeutet wird (DEUTSCHBEIN), gehört aber schon ganz zur Klasse der linienförmigen Lumineszenzen, die allgemein auf Vorgängen im Inneren von Ionen mit nicht abgeschlossenen Elektronenschalen beruhen, und hier außer Betracht bleiben (s. dazu den Bericht von TOMASCHEK).

Durchaus unklar ist der Leuchtmechanismus der nur sehr bedingt als Kristallphosphore anzusprechenden Wolframate, Molybdate und Vanadate der zweiten Gruppe (und einiger Alkalien). Die durch kurzwelliges UV, Elektronen- und Röntgenstrahlen anregbare, sehr rasch abklingende

<sup>1</sup> Natürlicher Gips verdankt seine Lumineszenzfähigkeit jedoch häufig der Verunreinigung durch organische Moleküle (sanduhrförmiger Einbau). Andererseits ruft im  $\text{CdSO}_4$  schon  $0,1\%_{00}$   $\text{ZnSO}_4$  die charakteristische (blau-grüne) Lumineszenzfähigkeit hervor.

<sup>2</sup> WEYL (Sprechsaal 1937, 46) weist nach, daß z. B. die Leuchtfähigkeit von Silbergläsern durch atomares Silber verursacht ist. — Oftmals werden Gläser durch Kathodenstrahlen zu viel intensiverem Leuchten angeregt als durch UV. Über die Kristallisation von leuchtfähigen Gläsern und dabei auftretende Thermolumineszenz siehe vor allem CURIE (15b).

<sup>3</sup> Nach IWASE [Sci. Pap. IPCR Tokio 34, 796 (1938)] emittiert  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}$  eine rote und eine grüne Bande.

(< 10<sup>-4</sup> sec) „Fluoreszenz“ dieser Stoffe ist ein typisches Reinstoffleuchten des Kristallzustandes. Die Emissionsbanden sind sehr breit und von der Natur des Kations nur wenig abhängig (s. Abb. 20). Frisch gefälltes, amorphes CaWO<sub>4</sub> leuchtet kaum, bzw. erst nach einem Glühprozeß, der die Ausbildung größerer Kristalle begünstigt; beim MgWO<sub>4</sub> konnte sogar festgestellt werden, daß die Leuchtfähigkeit an eine ganz bestimmte Gitterstruktur geknüpft ist und zusammen mit dieser durch starkes

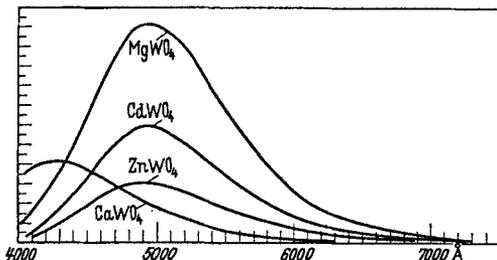


Abb. 20. Emissionsbanden der Wolframate bei Elektronenstrahlanregung. Nach LEVERENZ und SEITZ (50b).

Glühen (> 1250° C) zum Verschwinden gebracht, durch Tempern bei niedrigerer Temperatur wieder erzeugt werden kann<sup>1</sup>; zusammen mit der Leuchtfähigkeit tritt auch stets eine langwellige Absorptionsbande auf,

die mit der Strukturumwandlung bei 1250° ebenfalls verschwindet. Es liegt natürlich nahe, die Lumineszenzfähigkeit des MgWO<sub>4</sub>, bzw. der Wolframate überhaupt, auf die besonderen Eigenschaften des leuchtfähigen Gittertyps zurückzuführen — etwa auf eine „Multiplizität“ (resonanzartige Aufspaltung) seines Grundzustandes infolge einseitiger Symmetrieabweichungen der WO<sub>4</sub>-Tetraeder, wie sie im Ramaneffekt tatsächlich beobachtet werden —; allerdings scheint

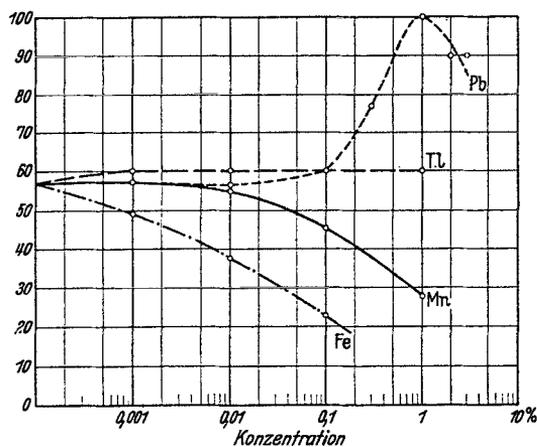


Abb. 21. Lumineszenzstörende bzw. sensibilisierende Wirkung verschiedener Zusätze im CaWO<sub>4</sub>. Nach MARDEN und MEISTER (53).

das bisher vorliegende Erfahrungsmaterial präzisere Vorstellungen in dieser Hinsicht noch nicht zu rechtfertigen. Sicher ist jedenfalls, daß die Leuchtfähigkeit selber nicht erst durch Fremdstoffe erzeugt wird; sie wird zwar schon durch Spuren von Fe, Cr und Mn erheblich herabgesetzt<sup>2</sup> (s. Abb. 21), aber der daraus gelegentlich gezogene Schluß, daß daher

<sup>1</sup> Auf Grund einer frdl. Mitteilung von Frl. Dr. HÜNIGER. Ausführliche Arbeit erscheint demnächst.

<sup>2</sup> TIEN-HOAN-TSAO: Diss. Greifswald 1929. MARDEN und MEISTER (53). Daneben treten ausgesprochene Sensibilisatorwirkungen auf (Pb!), wie sie bei Seltenen Erden auch in anderen Systemen beobachtet worden sind [ROTHSCHILD: Physik. Z. 35, 557 (1934) und 37, 757 (1936)].

auch der Leuchtvorgang selber nur in gewissen, durch Spuren anderer Fremdstoffe gebildeten „Zentren“<sup>1</sup> stattfinden könne, ist zweifellos ungerechtfertigt. Daß der Energie- bzw. Elektronentransport über größere Bereiche des Gitters möglich ist, geht auch daraus hervor, daß durch spurenweise Anwesenheit von Bi, Ag, Cu, Pb, Sb, As (?) u. a. Phosphoreszenzfähigkeit hervorgerufen wird, und ferner daraus, daß in Sm<sup>+++</sup>-haltigen Wolframaten (usw.)<sup>2</sup>, insbesondere durch Einstrahlung im langwelligen Ausläufer der ultravioletten Absorption ( $\sigma > 3000 \text{ \AA}$ ) und auch bei Temperaturen, bei denen das „Reinstoffleuchten“ bereits tot ist ( $> 100^\circ \text{ C}$ ), eine intensive, gelbrote Emission (Sm<sup>+++</sup>-Linien) erzeugt wird (93); siehe dazu Tabelle 4. Auch diese Emission wird durch Pb,

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit der Anregung von  $\text{CaWO}_4 \cdot \text{Sm}$ .

Nach DE GROOT.

W = Wolframatombande. Sm = Samariumlinien. Höchste Intensität = 3.

Anregende Strahlung ( $\text{\AA}$ )	$-180^\circ \text{ C}$		$0^\circ \text{ C}$		$+100^\circ \text{ C}$	
	W	Sm	W	Sm	W	Sm
2400	2	0	2	2	0	2
2600	2	0	2	1	1	1
3700	0	1	0	2	0	1
4050	0	3	0	3	0	3

ebenso wie das kürzerwellige Wolframatomleuchten selbst, charakteristisch verstärkt („sensibilisiert“). Damit ist aber keineswegs bewiesen, daß auch der normalen, rasch abklingenden „Fluoreszenz“ der Wolframate ein solcher Energietransport voraufgeht, und aus den oben angeführten Gründen ist das sogar sehr unwahrscheinlich. Das Sm<sup>+++</sup>-Leuchten klingt, nahe unabhängig von der Art

der Grundsubstanz, nach einem Exponentialgesetz ab ( $\tau = 7 \cdot 10^{-4} \text{ sec}$ ). Das Abklinggesetz des wesentlich rascher verlaufenden Wolframatomleuchtens ist nicht bekannt ( $\tau \sim 10^{-5} \text{ sec}?$ ); das Anklingen entspricht dem monomolekularen Schema (s. 14.).

Eine weitere Gruppe von Stoffen, die zum Teil sehr ausgesprochene Phosphoreszenzerscheinungen zeigen, sind die auf verschiedene Weise „verfärbten“ Alkalihalogenide; sie sind vermutlich als durch atomar eingelagerte Alkaliatome (Farbzentren) selbstaktivierte Kristallphosphore zu betrachten, weisen jedoch in vieler Hinsicht Besonderheiten auf und werden daher hier nicht behandelt.

## V. Physik der Kristallphosphore.

### A. Spontanleuchten und Phosphoreszenz;

#### Kinetik des Leuchtvorganges.

14. Wie in 6. bereits angedeutet, ist die Phosphoreszenz der Kristallphosphore stets, und in vielen Fällen auch das Spontanleuchten (Kap. II!),

<sup>1</sup> Nach dem Vorgange LENARDS wird die Bezeichnung „Zentrum“ für das emissionsfähige System in allen den Fällen verwendet, in denen dessen Struktur im einzelnen nicht genau bekannt ist.

<sup>2</sup> Nach JOHNSON und DAVIS (40a) allerdings nur in solchen, die auch im reinen Zustande lumineszenzfähig sind; z. B. nicht im  $\text{MgMO}_4$ , das auch ohne Sm nur schwach leuchtet.

mit einem Rekombinationsvorgang verknüpft. Für die Phosphoreszenz kann dies nur aus der Form der Abklingkurve, für das Spontanleuchten jedoch auch aus der Zeit- bzw. Intensitätsabhängigkeit des Anklingvorganges erschlossen werden, indem z. B. nach ANTONOW-ROMANOWSKIJ (3) bei sehr kurzzeitiger Anregung (bzw. in der ersten Phase des Anklingens:  $\sim 10^{-4}$  sec) der Anfangswert der Emission in Abhängigkeit von der Anregungsintensität gemessen wird. Wenn dabei die Konzentrationsabnahme der Elektronen infolge der Ausstrahlung gegenüber ihrer Gesamtkonzentration vernachlässigbar klein bleibt, d. h. wenn nur momentan, d. h. vor Erreichen des stationären Gleichgewichts beobachtet wird, so erhält man dadurch wirklich Aufschluß über die Kinetik des der Emission zugrunde liegenden Elementarvorganges, insbesondere über die Zahl der daran beteiligten unabhängigen Reaktionspartner. Die für genauere Beobachtungen erforderliche periodische Wiederholung des Anregungsvorganges<sup>1</sup> kann dabei ebensogut durch zeitlich kontinuierliche, aber räumlich begrenzte Belichtung (Spalt!) einer mit dem Phosphor belegten, rotierenden Scheibe<sup>2</sup>, wie auch durch „stroboskopische“ Anregung eines ruhenden Präparats mittels Funken oder mechanisch ausgelösten Verschlusses erfolgen; im ersten Falle darf jedoch nur das unmittelbar vom Ort des Spaltbildes ausgehende, im anderen nur das im Augenblick der Anregung ausgesandte Lumineszenzlicht in den Empfänger gelangen, bzw. zur Messung verwandt werden.

Liegt der Emission ein monomolekularer Vorgang zugrunde, dann ist

$$(2) \quad \frac{dn}{dt} = a - \frac{1}{\tau} \cdot n$$

( $a = \frac{\mu A}{h\nu}$  = Zahl der pro Zeiteinheit in einer Schicht mit der Absorption  $\mu$  durch die zeitlich konstante Einstrahlung  $A$  der Frequenz  $\nu$  angeregten „Zentren“<sup>3</sup>,  $\frac{1}{\tau}$  = innere Übergangswahrscheinlichkeit,  $n$  = Gesamtzahl der angeregten Zentren).

Die Zahl der emittierenden ( $\frac{1}{\tau} \cdot n$ ) ist der der jeweils vorhandenen angeregten Systeme proportional, und man findet einen linearen Zusammenhang zwischen dem Anfangswert der Emission und der Anregungsintensität; die Anklingkurven setzen bei Beginn der Anregung ( $a = 0 \rightarrow = \text{const}$ ) als Gerade mit intensitätsproportionaler Steigung ein und sind einander für beliebige Anregungsintensitäten geometrisch ähnlich.

<sup>1</sup> ANTONOW-ROMANOWSKIJ: „Direkter Beweis des bimolekularen Schemas für das Ausleuchten der Zinkphosphore“ (3). Die von ANTONOW-ROMANOWSKIJ ursprünglich verwandte Methode bestand allerdings darin, daß nach einmaliger Anregung durch einen intensiven Funken etwa von  $t = 1$  sec an die Abklingkurve aufgenommen und für  $t = 0$  extrapoliert wurde; dieses Verfahren ist aber nur dann anwendbar, wenn die allgemeine Form der Abklingfunktion für den betreffenden Phosphor schon bekannt ist, z. B. wenn sie der theoretischen Gl. (1) mit  $\alpha = 2$  exakt entspricht.

<sup>2</sup> SCHÖN u. ZIEROLD, unveröffentlicht.

<sup>3</sup> Bezeichnungsweise nach DE GROOT (30).

Bei Zink- und Zinkcadmiumsulfiden<sup>1</sup> findet man jedoch statt der Geraden Parabeln. Die Emission ist dann mit einem bimolekularen Rekombinationsvorgang verknüpft, dessen zeitlicher Ablauf durch die Differentialgleichung

$$(3) \quad \frac{dn}{dt} = a - \beta n^2$$

( $\beta$  = Übergangs- bzw. Rekombinationswahrscheinlichkeit) beschrieben wird. Dementsprechend setzen die Anklingkurven in diesem Falle mit horizontaler Tangente ein und sind zunächst ebenfalls Parabeln. Das gilt allerdings nur für einen sehr kurzen Zeitraum unmittelbar nach Beginn der Anregung; da die Größe  $n$  infolge der Einstellung eines Gleichgewichts mit der Ausstrahlung einem Sättigungswert zustrebt, geht dieses Parabelstück bereits nach Verlauf von  $\sim 10^{-4}$ — $10^{-3}$  sec in den nahezu linearen Mittelteil einer Sättigungskurve über, und die Anklingkurve scheint daher schon mit endlicher Steigung einzusetzen.

Gemäß Gl. (3) steigt außerdem die Anfangsemission nur in dem Falle  $n=0$  für  $t=0$  mit der Anregungsintensität  $A$ , und — falls  $a = \text{const}$  für  $t \geq 0$  — auch mit der Zeit  $t$  quadratisch an. Abweichungen von der exakten Parabelform deuten darauf hin, daß bei Beginn der Anregung bereits eine nicht zu vernachlässigende Anzahl von rekombinationsfähigen Teilchen vorhanden ist; das können entweder nur Ionen sein, z. B. wenn bei starker Phosphoreszenzfähigkeit die zugehörigen Elektronen vorher angelagert worden sind und nicht an der Rekombination teilnehmen können, oder auch in gleicher Anzahl Ionen und Elektronen, wenn z. B. bei stroboskopischer Anregung das Leuchten zu Beginn der neuen Beobachtungsperiode noch nicht vollständig abgeklungen ist. Im letzteren Falle gelingt es stets, die Abweichungen von der idealen Parabelform durch Vergrößerung der Dunkelpause zu beseitigen; im ersteren hat Erwärmung (bis zum Erreichen des „oberen Momentanzustandes“) die gleiche Wirkung. Der bimolekulare, d. h. Rekombinations-Charakter der dem Leuchten der Sulfide und Oxyde usw. zugrunde liegenden Reaktion ist damit eindeutig erwiesen (über Silikate s. 15.). Die Rekombinationspartner sind die im Anregungsvorgang „ionisierten“ Aktivatoratome und die von diesen dabei abgespaltenen Elektronen; die letzteren müssen sich im ganzen Kristall frei bewegen und unabhängig von den Ionen statistisch verteilen können<sup>2</sup>, und es ist somit sicherlich kein Zufall, daß die bimolekulare Reaktionsweise gerade bei Stoffen mit großer Elektronenbeweglichkeit festgestellt wird.

Die Form der Abklingkurve ist bei diesen Stoffen — es sind im wesentlichen die „Gitterstrahler“<sup>3</sup> — von der Elektronenkonzentration  $n$  bzw. von der „Anregungsdichte“  $a = \frac{\mu A}{h\nu}$  abhängig. Durch Integration

<sup>1</sup> Und ebenso auch bei den anderen in Kap. II beschriebenen Stoffen.

<sup>2</sup> Siehe aber Anm. 1, S. 230.

<sup>3</sup> Siehe Anm. 1, S. 215.

von (3) erhält man für  $n = 0$  bei  $t = 0$ ,  $a = \text{const}$  bzw.  $n > 0$  bei  $t = 0$  (speziell  $n = \sqrt{\frac{a_0}{\beta}}$ ),  $a = 0$  die An- bzw. Abklingfunktion eines bimolekularen Rekombinationsprozesses (s. Abb. 22):

$$(4) \left\{ \begin{array}{l} E(t) = \beta n^2 = a (\mathfrak{Z}_{\text{ang}} \sqrt{a\beta} t)^2 \\ \text{Für } t \ll \frac{1}{\sqrt{a\beta}}: \\ E(t) = \beta a^2 t^2 \end{array} \right\} \text{ bzw. } \left\{ \begin{array}{l} E(t) = \beta n^2 = a(1 + \sqrt{a\beta} t)^{-2} \\ \text{Für } t \gg \frac{1}{\sqrt{a\beta}}: \\ E(t) = \frac{1}{\beta t^2}. \end{array} \right\} (5)$$

Wenn die Anregung nicht bis zur Sättigung geführt hat, gilt an Stelle von (5) allgemeiner:

$$(6) E(t) = \beta n_0^2 (1 + \beta n_0 t)^{-2} \text{ mit } n_0 = n(0).$$

Die Anklingfunktion ist also im Anfang quadratisch von der Zeit und von der Anregungsintensität  $A$  abhängig. Die Abklingkurve hat zu Beginn den Differentialquotienten  $-2a\sqrt{a\beta}$ , d. h. die Anfangsgeschwindigkeit des Abklingens (relative Intensitätsabnahme) ist proportional zu  $\sqrt{a\beta} \sim \text{const} \cdot \sqrt{A}$ ; für große  $t$  ( $t \gg \frac{1}{\sqrt{a\beta}}$ )

ist sie vom Anfangswert unabhängig. Die Abklingfunktion wird daher zweckmäßig in doppeltlogarithmischem Maßstab dargestellt, wobei Formel (5) für  $t \gg \frac{1}{\sqrt{a\beta}}$  einer Geraden der Steigung 2, für  $t \ll \frac{1}{\sqrt{a\beta}}$  einer horizontalen (Ordinatenwert  $a$ ) entspricht (Abb. 23).

Das gekrümmte Mittelstück bildet den Bereich  $t \sim \frac{1}{\sqrt{a\beta}}$ ; es wird beim Übergang zu kleineren Anregungsintensitäten in der in Abb. 23 ange deuteten Weise nach größeren  $t$  verschoben, und zwar umgekehrt proportional mit  $\sqrt{a\beta} \sim \text{const} \cdot \sqrt{A}$ . Bei Anregung durch die Strahlung einer Hg-Überhochdrucklampe ( $3700 \text{ \AA}$ ,  $a = 10^{21}$ ) fand DE GROOT (30a) für  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$   $\frac{1}{\sqrt{a\beta}} = 0,3 \text{ msec}$ . ANTONOW-ROMANOWSKIJ (4a) beobachtete an kleinen Einkristallen eines vermutlich ähnlichen Zinksulfidphosphors den Verlauf des Abklingens nach Anregung mit dem Licht einer Glühlampe und fand in mehreren Fällen das Gesetz  $E(t) = \frac{1}{\beta t^2}$  im Bereich zwischen  $\sim 1$  und  $100 \text{ sec}$  exakt bestätigt; aus den Abweichungen der Kurvenanfänge vom (in doppeltlogarithmischen Koordinaten) streng linearen Verlauf schließt man auf  $\frac{1}{\sqrt{a\beta}} \sim 0,5 \text{ sec}$ . Da das Verhältnis der anregenden Strahlungsdichten (bzw. der Bestrahlungsstärken auf dem Phosphor),

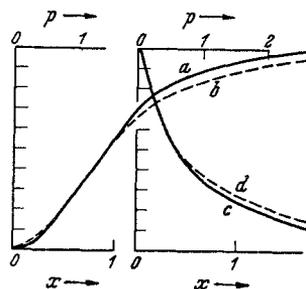


Abb. 22. An- und Abklingkurve eines ideal bimolekularen Vorganges (—, a, c) und Abweichungen infolge Summierung über Bereiche mit exponentiell abnehmender Konzentration der Reaktionspartner. Nach DE GROOT (30b).

in diesen beiden Fällen rund  $10^6$  betragen haben dürfte (bei ANTONOW-ROMANOWSKIJ  $\sim 4200\text{--}3800 \text{ \AA}$ ,  $a \sim 10^{15}$ ), ergibt sich somit für  $\beta$  im ganzen Bereich von 0—100 sec der gleiche Wert ( $\sim 10^{-14}$ ). Spontanleuchten (DE GROOT) und Phosphoreszenz (ANTONOW-ROMANOWSKIJ) bilden in diesem Falle also vermutlich einen einheitlichen Vorgang, dessen Abklinggeschwindigkeit durch ein und dieselbe Übergangs- bzw.

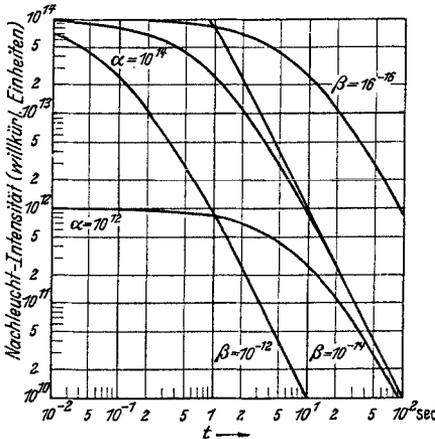


Abb. 23. Abklinghyperbeln in doppeltlogarithmischem Maßstabe, schematisch für  $a = 10^{12}$  bzw.  $10^{14}$ ,  $\beta = 10^{-14}$  und  $a = 10^{14}$ ,  $\beta = 10^{-12}$ ,  $10^{-14}$  bzw.  $10^{-16}$ .

Rekombinationswahrscheinlichkeit ( $\beta$ ) bestimmt ist!

Beobachtungen an Phosphorpulverschichten ergeben allerdings nie das einfache („bimolekulare“) hyperbolische Gesetz mit  $\alpha = 2$ , sondern stets einen merklich kleineren Exponenten. Nach DE GROOT (30b) läßt sich das einleuchtend aus der Summierung über die verschiedenen Abklingkurven erklären, die den einzelnen bei der allmählichen Absorption der anregenden Strahlung erzeugten Bereichen verschiedener Elektronenkonzentration ( $\sim a$ ) entsprechen:

Sei  $A_0$  die ursprüngliche Dichte,  $\nu$  die Frequenz der anregenden

Strahlung und  $\mu$  der Absorptionskoeffizient des Phosphors, dann ist — mit  $a_0 = \frac{\mu A_0}{h\nu}$  und  $a = a_0 \cdot e^{-\mu z}$  ( $z = \text{Eindringtiefe}$ ) — bei Nichtberücksichtigung der Phosphoreszenz, der Beitrag einer Schicht  $dz$  zur Intensität des Abklingens gleich

$$dE = a_0 \cdot e^{-\mu z} (1 + \sqrt{a_0 \beta \cdot t \cdot e^{-\mu z/2}})^{-2} dz.$$

Die Gesamtemission (pro Flächeneinheit) ist gleich dem Integral über  $dE$ , und daher, mit den Abkürzungen  $\sqrt{a_0 \beta \cdot t} = p$  und  $p \cdot e^{-\mu z/2} = \mu$ , gleich

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} E(t) &= \frac{2a_0}{\mu p^2} \cdot \int_0^p \frac{u du}{(1+u)^2} = \frac{2a_0}{\mu p^2} \left( \ln(1+p) - \frac{p}{1+p} \right) \\ &= \frac{a_0}{\mu} \left( 1 - \frac{4}{3} p + \frac{3}{2} p^2 - \dots \right). \end{aligned} \right.$$

Der Klammerausdruck ist (für  $0 < p < 5$  und  $E_0 > E > E_0/20$ ) angenähert gleich  $(1+p)^{-1,4}$ . Für den Anfang der Abklingkurve gilt, mit  $x = \frac{2}{3} p$ , sogar

$$E(t) = \frac{a_0}{\mu} \cdot (1+x)^{-2},$$

in Übereinstimmung mit dem für homogene Bereiche gültigen Gesetz;

siehe dazu auch Abb. 22. Für  $t \gg \frac{1}{\sqrt{a_0 \beta}}$  ist natürlich auch bei Summierung über Bereiche mit ursprünglich sehr verschiedener Elektronenkonzentration  $E(t) = \text{const} \cdot t^{-2}$ . Entsprechendes gilt auch für die Anklingkurve (30b); siehe dazu Abb. 22.

15. Auch bei Mittelung über Bereiche gleicher „Anregungsdichte“ (bzw. Anfangskonzentration der Elektronen) — durch Beobachtung an kleinen Einzelkristallen bei Anregung mit schwach absorbierbarer Strahlung — hat der Hyperbelexponent  $\alpha$  der „Gitterstrahler“ nicht immer den Wert 2. Die Abweichungen ( $\alpha < 2$ ) zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Kristallgröße und von der Temperatur; sie bringen ganz allgemein die Fähigkeit der Kristallphosphore, die Anregungsenergie mehr oder weniger lange Zeit hindurch „aufzuspeichern“, zum Ausdruck, d. h. sie beruhen auf der Möglichkeit zur Phosphoreszenz und damit auf der Mitwirkung der über den ganzen Kristall verteilten Anlagerungsstellen an der Reaktion. In diesen Anlagerungsstellen werden die Elektronen, wenn sie nach der Anregung nicht sofort rekombinieren, so lange lokalisiert, bis sie sich unter der Wirkung der thermischen Stöße des Gitters (Schallquanten!) wieder ablösen und ihre freie Beweglichkeit zurückerlangen. Es ist daher vorgeschlagen worden (30a), die der Ableitung von (5) zugrunde liegende Gl. (3) durch das folgende, vollständigere Gleichungssystem zu ersetzen:

$$(8) \quad \begin{cases} \frac{dn_0}{dt} = a - \beta n_0 n_1, \\ \frac{dn_1}{dt} = a - \beta n_0 n_1 - \gamma n_1 + \delta n_2, \\ \frac{dn_2}{dt} = \gamma n_1 - \delta n_2, \end{cases} \quad \begin{array}{l} [n_0 = \text{Zahl der „Löcher“ bzw. der} \\ \text{ionisierten Aktivatorterme; } n_1 = \\ \text{Zahl der „freien“ Elektronen im} \\ \text{„Leitfähigkeitsband“}^1; n_2 = \text{Zahl} \\ \text{der angelagerten Elektronen (} n_0 = \\ n_1 + n_2 \text{); } N_1 = \text{Zahl der Terme des} \\ \text{„Leitfähigkeitsbandes“}^1; N_2 = \text{Zahl} \\ \text{der Anlagerungsstellen; } \varepsilon = \text{Ablöse-} \\ \text{arbeit („Aktivierungsenergie“)}] \end{array}$$

wobei

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\delta}{\gamma} = \frac{N_1}{N_2} \cdot e^{-\varepsilon/kT}$$

ist und, da die Zahl der Anlagerungsstellen begrenzt ist,  $c = K(N_2 - n_2)$  angenommen wird ( $K = \text{Konstante}$ ).

Die Lösung dieses Gleichungssystems läßt sich jedoch nicht explizit angeben. Eine genauere Diskussion hat — außer BLOCHINZEW (10b) — vor allem DE GROOT (30a) durchgeführt, der mit Hilfe eines graphischen Verfahrens auch den Einfluß des Phosphoreszenzvermögens bei periodischer Anregung durch kurzdauernde Lichtblitze einleuchtend veranschaulicht, aber über die Abweichungen des Exponenten  $\alpha$  vom Grenzwert 2 ebenfalls nichts aussagen kann. Das ist auch verständlich, denn das Gleichungssystem (8) ist zu einer vollständigen Beschreibung der Phosphoreszenzerscheinungen prinzipiell nicht geeignet, da es die Gesamtheit

<sup>1</sup> Siehe 17.

der statistisch verteilten Anlagerungsterme (s. 19.) durch die Annahme einer einzigen Ablösearbeit  $\varepsilon$  schematisiert; die verschiedenartigen Anlagerungsstellen, deren Ablösearbeiten (d. h. deren Termabstände vom Leitfähigkeitsband) sich um mehr als eine Größenordnung voneinander unterscheiden können, beeinflussen aber den Abklingvorgang in ganz verschiedener Weise, und ihre summarische Berücksichtigung stellt daher eine unzulässige Vereinfachung dar. Die Wirkung der „flachen“ Anlagerungsstellen, von denen aus die Ablösung schon mit thermischen Energiebeträgen (Schallquanten) erfolgt, besteht im wesentlichen in der Herabsetzung des Exponenten  $\alpha$ ; Verminderung des Phosphoreszenzvermögens — z. B. mit steigendem Cd-Gehalt in (Zn, Cd)S-Phosphoren — ist daher stets mit einer Beschleunigung des gesamten An- und Abklingverlaufes verknüpft.  $\alpha$  steigt im allgemeinen mit der Temperatur und erreicht bei hoher Temperatur („oberer Momentanzustand“) anscheinend in allen Fällen den Grenzwert 2; im Spontanleuchten beobachtete jedoch DE GROOT (30b) auch bei Temperaturerniedrigung eine Zunahme der An- und Abklinggeschwindigkeit („unterer Momentanzustand“), im Dauerleuchten fand ganz entsprechend z. B. MULDER (60) bei CaS („unbekannter Herkunft“) für  $\alpha$  eine Zunahme von 0,54 auf 0,69 zwischen 21 und 5° C.

Man sieht leicht ein, daß das hyperbolische Abklinggesetz mit temperaturabhängigem  $\alpha$  gerade die Eigenschaften besitzt, die man auf Grund der Erfahrung verlangen muß: Erstens wird die Dauer des Leuchtens, da sie von dem Werte von  $\alpha$  empfindlich abhängt<sup>1</sup>, ebenfalls stark temperaturabhängig. Dauerleuchten tritt nur dann auf, wenn  $\alpha$  wesentlich kleiner ist als 2, bei verschiedenen Phosphoren also je nach der Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  bei ganz verschiedenen Temperaturen;  $\alpha \sim 0,5$  ist übrigens häufig gefunden worden (14, 60, 88). Das vorzugsweise an LENARD-Phosphoren beobachtete, an ganz bestimmte Präparationsbedingungen gebundene Nachleuchten sehr langer Dauer ( $\sim$  Tage) entspricht sehr kleinen Werten von  $\alpha$  ( $\sim 0,2$ ). Wiederrzunahme von  $\alpha$  bei Temperaturerniedrigung bedeutet nichts anderes als das „Einfrieren“ der Phosphoreszenzenergie; die Mehrzahl der Anlagerungsstellen bleibt dann für dauernd besetzt. Zweitens ist die Abklingkurve nach einiger Zeit ( $t \gg 1/\sqrt{a \cdot \beta}$ ) unabhängig vom Anfangswert der Elektronenkonzentration bzw. von der Anregungsstärke ( $E(t) \sim 1/\beta \cdot t^2$ ): Für das Nachleuchten langer Dauer gibt es also eine „Vollerregung“, es läßt sich nur bis zu einem Sättigungswert anregen, der sich allerdings als von  $\alpha$  und daher von der Temperatur abhängig erweist!

<sup>1</sup> Mit  $\sqrt{a \cdot \beta} = 10^9$  z. B. ist  $E(t)$  bei  $t = 1$  sec für  $\alpha = 1$  schon 1000mal so groß wie für  $\alpha = 2$ , für  $\alpha = 0,1$  sogar  $5 \cdot 10^5$ mal, bei 1000 sec jedoch  $10^6$ - bzw.  $25 \cdot 10^{10}$ mal! Die Emissionsintensität nimmt dabei für  $\alpha = 2$  auf den  $10^8$ ten bzw.  $10^{12}$ ten, für  $\alpha = 1$  auf den  $10^8$ ten bzw.  $10^6$ ten Teil von  $E(0)$  ab, für  $\alpha = 0,1$  aber nur auf die Hälfte bzw. ein Viertel.

Wie die Erniedrigung des Exponenten  $\alpha$  zustande kommt und nach welchem Mechanismus die „Anlagerungsstellen“ an der Reaktion mitwirken, ist nicht bekannt. Sicher ist jedenfalls, daß — außer der Temperatur — ihre relative Anzahl und die Verteilung ihrer Ablösearbeiten bzw. Termwerte — sozusagen die „spektrale Intensität“ der Anlagerungsstellen — den Wert des Exponenten bestimmen und daß  $\alpha$  um so mehr von seinem Grenzwert 2 abweicht, je stärker die „freie“ Beweglichkeit der Elektronen durch ihre fortwährende „Anlagerung“ bzw. Wiederanlagerung behindert ist. Dabei findet zwischen den verschiedenartigen, d. h. also verschieden „tiefen“ Anlagerungsstellen offenbar eine dauernde Wechselwirkung statt, die zu einer Art thermischen Gleichgewichts führt, derart, daß (im Gleichgewicht) jeder Ablösearbeit offenbar eine bestimmte relative Besetzungswahrscheinlichkeit entspricht. (Die Wechselwirkung hat man sich natürlich so vorzustellen, daß jedem angelegerten Elektron eine gewisse, vom Gesamtzustand der Anlagerungsstellen abhängige Wahrscheinlichkeit für den Übergang in andere Anlagerungsstellen — auf dem Wege über das Leitfähigkeitsband — zukommt.) Das schließt man übrigens auch aus der schon von LENARD beschriebenen Beobachtung, daß die Ausleuchtung durch rote bzw. ultrarote Strahlung eine ausgesprochene Nachwirkung besitzt, und daß ein von ausleuchtendem Licht getroffener Phosphor daher auch nach Schluß der Belichtung heller leuchtet und rascher abklingt als ein unbelichteter; ferner aus dem sehr merkwürdigen „Erholungseffekt“ bei der Ausleuchtung (LENARD, Handbuch S. 796) u. a. m. Gleichzeitig geht aus diesen Beobachtungen natürlich hervor, daß das „Quasigleichgewicht“ der angelagerten Elektronen durch äußere Energiezufuhr („molekularlokale Temperaturerhöhung“) gestört werden kann. Im Grunde folgt das ja schon aus der Tatsache des Hitze austreibens; es wird andererseits auch durch eine Beobachtung von SADDY (80) bestätigt, derzufolge  $\alpha$  bei intensiver Ausleuchtung den Wert 2 erreicht. Übrigens scheint sich nach SADDY auch die auslöschende Wirkung der Fe-, Ni- oder Co-Ionen u. a. darin zu äußern, daß der Exponent  $\alpha$  auf  $\sim 2$  erhöht wird.

Die Wechselwirkung mit den Anlagerungsstellen vermindert, wie oben schon angedeutet, die Beweglichkeit der „freien“, d. h. angeregten Elektronen innerhalb des Kristallgitters, und aus der Zunahme dieser Wechselwirkung erklärt sich somit das Absinken des Exponenten  $\alpha$  bei abnehmender Temperatur. Vermutlich stellt aber diese „Teil-Lokalisierung“ nicht die einzige Ursache für die Behinderung der Elektronenausbreitung dar. Das schließt man u. a. daraus, daß der Wert des Exponenten auch von der Wellenlänge der anregenden Strahlung abhängt und beispielsweise in dem zuerst von GISOLF und DE GROOT beschriebenen und gedeuteten Versuch (s. S. 200) beim Übergang aus dem Gebiet der Aktivator- in das der Grundgitterabsorption von  $\sim 0,4$  auf  $\sim 0,8$  anwächst [SCHILLING (88)]. Man würde viel eher ein Abfallen von  $\alpha$

beim Übergang in das Gebiet der Grundgitterabsorption erwarten, da die in größerer Nähe der Oberfläche absorbierte, kurzwellige Strahlung unter Umständen ja ein Gebiet mit größerer Dichte der Anlagerungsstellen anregt. Das empirisch gefundene, eigenartige Verhalten legt den Gedanken nahe, daß man evtl. auch einen Einfluß der Anfangskonzentration der Elektronen auf den Wert von  $\alpha$  zu berücksichtigen hat. Die Tatsache, daß die angeregten Elektronen nicht im ganzen Kristall frei beweglich, sondern an einen bestimmten Bereich in der Umgebung ihres Entstehungsortes gebunden sind, hat übrigens DE GROOT auch aus dem Verlauf der Abklingkurven nach Anregung durch Röntgenstrahlen erschlossen (30c).

Die die Phosphoreszenz bedingenden Anlagerungsterme sind nun nichts anderes als die Oberflächen- und Deformationsterme, allgemein die „Gitterstörterme“ der „Realkristalle“ (s. 19.). Da deren relative Anzahl natürlich mit abnehmender Korngröße zunimmt, sind wahrscheinlich die an kleinen Kristallen festgestellten Abweichungen (4a) vom „bimolekularen“ Gesetz ( $\alpha < 2$ ) — und daher auch das an diesen wahrgenommene intensivere Nachleuchten! — ebenfalls auf die verstärkte Mitwirkung solcher Anlagerungsterme am Rekombinationsvorgang zurückzuführen; ein unterer Grenzwert des Exponenten  $\alpha$  hat sich auch dabei bisher nicht ergeben.

Abweichungen vom hyperbolischen Verlauf der Abklingkurve werden vor allem bei sehr großen Werten von  $t$  ( $> 1000$  sec) beobachtet; die Ausstrahlung ist dann geringer als  $\sim 1/t^2$ , derart daß die Intensität  $E(t)$  schließlich mehr oder weniger exakt durch ein Exponentialgesetz [s. z. B. (4a) und Abb. 24] gegeben ist. Das läßt sich auf folgende Weise wenigstens qualitativ erklären: Im Laufe des Abklingprozesses geben zunächst diejenigen Anlagerungsterme ihre Elektronen ab, die der unteren Grenze des Leitfähigkeitsbandes näher liegen und daher kleinere Aktivierungsenergien (Schallquanten) benötigen; die tiefer liegenden dagegen reichern sich, da bei der Wiederanlagerung von thermisch abgelösten, aber nicht rekombinierenden Elektronen alle Anlagerungsstellen gleichberechtigt sind, bei der Ablösung aber die höherliegenden bevorzugt werden, allmählich an. Die daraus resultierende Verarmung an leichter aktivierbaren Anlagerungselektronen hat natürlich eine Verminderung der Ausstrahlung zur Folge. Andererseits wird ein aus einem sehr tief liegenden Anlagerungsterm einmal abgelöstes Elektron, wenn es nicht sofort rekombiniert, mit großer Wahrscheinlichkeit in einem der zahlreicheren flachen Terme wieder angelagert und also doch beschleunigt zur Rekombination gelangen, wodurch der annähernd exponentielle Verlauf des Ausläufers der Abklingkurve zustande kommt (9)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Eine andere Erklärungsmöglichkeit ergibt sich nach DE GROOT (30c) aus der Tatsache, daß auch die angeregten Elektronen nur einen begrenzten „Aktionsradius“ haben ( $\sim 10^8$  Å). Sobald nämlich im Mittel nur noch ein Elektron bzw. Aktivatorion pro „Aktionsbereich“ vorhanden ist, wird die Rekombination auch aus diesem Grunde „monomolekular“, d. h. nach einem Exponentialgesetz, verlaufen.

Diese in besonders tief liegenden Anlagerungstermen befindlichen Elektronen, die an der Reaktion erst dann wieder teilnehmen können, wenn sie durch Temperaturerhöhung ins Leitfähigkeitsband oder wenigstens in flachere Anlagerungsterme gelangen, stellen nun nichts anderes dar als die eingefrorene Lichtsumme; diese ist demnach vom Beginn des exponentiellen Ausläufers der Abklingkurve an allein der Träger der Emission.

Mit abnehmender Temperatur muß daher der Beginn des exponentiellen Ausläufers, also des „Einfrierbereiches“ nach kleineren  $t$  rücken. Eine Wiederzunahme des Hyperbelexponenten bei Temperaturerniedrigung bis auf den Wert 2 andererseits (d. h. die Existenz eines „unteren Momentanzustandes“, in dem praktisch alle Anlagerungsstellen dauernd besetzt bleiben) kann nur bedeuten, daß in unmittelbarer Nähe des Leitfähigkeitsbandes keine oder weniger Anlagerungsstellen liegen als in tieferen Zonen.

Der Einfluß der Anlagerungsstellen bzw. der Phosphoreszenz auf den Verlauf der Anklingskurve ist anscheinend wesentlich komplizierter und soll hier nicht näher erörtert werden.

Im ganzen folgt — insbesondere bei Zimmertemperatur — auch das langdauernde Nachleuchten dem gemeinsamen hyperbolischen Abklinggesetz; Phosphoreszenz und Spontanleuchten sind bei Sulfiden und Oxyden nur verschiedene Phasen einunddesselben Vorganges, der sich einheitlich in analytischer Form darstellen läßt.

In letzter Zeit ist nun vor allem bei Kathodenstrahlanregung das Abklingen von Sulfid- und Oxydphosphoren häufig mit großer Genauigkeit gemessen worden; dabei

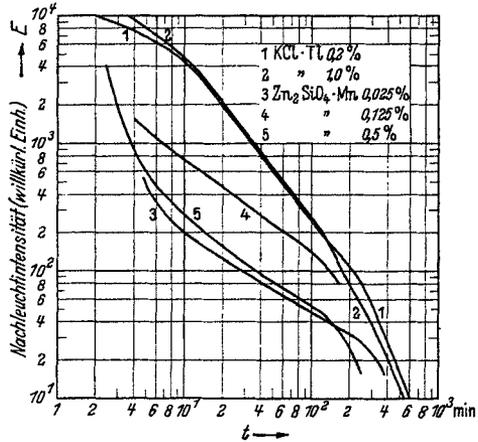
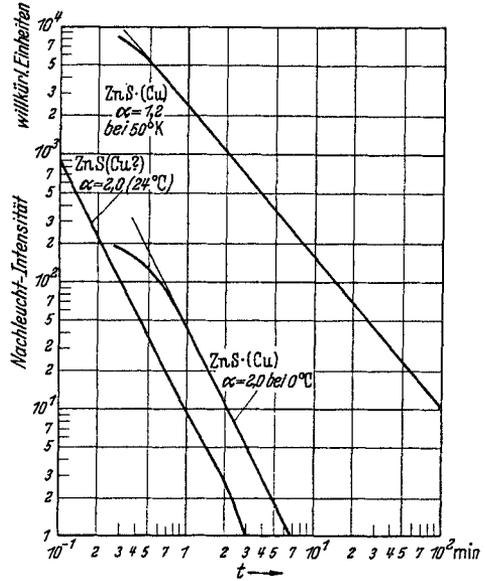


Abb. 24 a und b. Langdauerndes Nachleuchten verschiedener Kristallphosphore.

haben sich zwar (s. V. D.) die hier beschriebenen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten — wie die Abhängigkeit der Abklinggeschwindigkeit von der Elektronenkonzentration bzw. „Anregungsdichte“ (das ist z. B. Stromdichte) u. a. — durchweg bestätigt, aber die so gefundenen Abklingfunktionen haben meistens nur den Charakter von empirischen Interpolationsformeln; etwa die mit  $\alpha = 1$  für ZnSAg und mit  $\alpha = 2$  für (Zn, Cd)SAg gültige Formel

$$(9) \quad E(t) = \frac{a}{(b+t)^\alpha}$$

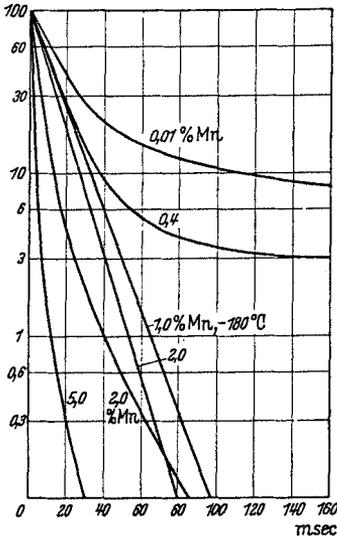
in der die Konstante  $b$  negative Werte hat, und die daher physikalisch natürlich sinnlos ist [JOHNSON und DAVIS (39b)]. Eine physikalisch sinnvolle analytische Darstellung der Abklingkurven kompakter Schichten muß sich zweifellos — unter Berücksichtigung der besonderen Anregungsart (Wellenlänge, Elektronenstrahlspannung) und der Schichteigenschaften (Dicke, Korndurchmesser usw.) — an das oben wieder gegebene DE GROOTSche Mittelungsverfahren anschließen, doch liegen praktische Versuche dazu, die zusätzlich insbesondere auch die Existenz der Anlagerungsstellen und die „Dynamik“ der Anregung berücksichtigen müßten, bisher nicht vor.

16. Während also das Gitterleuchten<sup>1</sup> anscheinend im ganzen Bereich von 0 bis  $\sim 1000$  sec durch ein und dieselbe Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt ist, sind bei den Silikat- und Halogenidphosphoren — also vermutlich bei allen Stoffen mit Konfigurationsleuchten<sup>1</sup> — Spontanleuchten und Phosphoreszenz zwei in ihrer Kinetik streng zu trennende Prozesse, die durch anscheinend gänzlich verschiedenartige Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt sind. Insbesondere das häufig untersuchte Zinksilikat (20) hat bei optischer Anregung eine zwischen 0 und 40 msec exakt exponentielle, zwar stark von der Aktivatorkonzentration, dagegen kaum von Materialbeschaffenheit, Temperatur, Präparationsweise usw. abhängige Abklingkurve, die bei  $> 40$  msec stetig in die hyperbolische Zeitabhängigkeit des freilich sehr stark von der Temperatur und den individuellen Kristalleigenschaften abhängigen langdauernden Nachleuchtens übergeht (Abb. 25a). Allerdings ist bei Photoanregung die „Anregungsdichte“, und daher die Konzentration der angeregten Mn-Zentren, ziemlich klein, da die vorhandenen Strahlungsquellen im kurzwelligen UV ( $\lambda < 3000 \text{ \AA}$ ) nur mäßige Strahlungsdichte besitzen. Eine Steigerung der Energiedichte ist aber bei Anregung mit Kathodenstrahlen möglich, und die Abklingkurven nach kurzzeitiger Elektronenanregung verlaufen bei großen Stromdichten ( $j > 0,05 \text{ mA/cm}^2$ ) in der Tat im Bereich 0—5 msec wesentlich steiler als dem für  $t > 5$  msec gültigen Exponentialgesetz entspricht (63); der Abfall scheint übrigens bei niedriger Strahlspannung (kleiner Eindringtiefe der Elektronen ausgesprochenener zu sein als bei höherer (Abb. 25b). Mit steigender Strom-

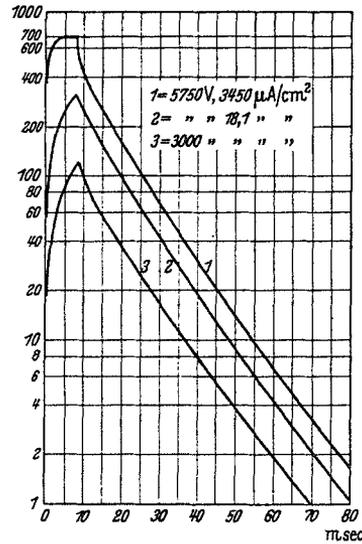
<sup>1</sup> Siehe Anm. 1, S. 215.

dichte nehmen diese Abweichungen vom exponentiellen Verlauf weiter zu; ihre Ursache dürfte in einer bei hoher Elektronenkonzentration merklich „bimolekularen“ Reaktionsweise zu suchen sein.

Eine Beschleunigung des Anklingverlaufes, die, ebenfalls bei Zinksilikat, bei hoher Elektronenstromdichte beobachtet wird, wird gewöhnlich auf die Tatsache zurückgeführt, daß die Anzahl  $N$  der pro Kubik-



a) Bei optischer Anregung ( $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ).  
Nach FONDA (20).



b) Bei kurzzeitiger Elektronenstrahlanregung.  
Nach NELSON, JOHNSON und NOTTINGHAM (63).

Abb. 25a und b. Abklingkurven von Zinksilikatphosphoren (Willemit).

zentimeter vorhandenen Mn-Ionen (= „Zentren“) begrenzt und die Verweilzeit (anders als beim Gitterleuchten) konstant ist<sup>1</sup>:

$$(10) \quad \frac{dn}{dt} = jq(N-n) - \frac{1}{\tau} \cdot n \quad E(t) \sim \frac{1}{\tau} \cdot n = \frac{j \cdot q \cdot N \cdot \frac{1}{\tau}}{j \cdot q + \frac{1}{\tau}} (1 - e^{-(jq + 1/\tau)t})$$

( $n$  = Zahl der angeregten Mn-Ionen,  $q$  = Anregungswahrscheinlichkeit,  $\tau$  = Abklingkonstante). Aber die Übereinstimmung ist nur qualitativ, die Stromdichteabhängigkeit in Wirklichkeit geringer als nach (10) berechnet (63), woraus ebenfalls geschlossen werden muß, daß die in Gleichung (10) zum Ausdruck kommende Annahme einer streng monomolekularen Reaktionsweise unzutreffend ist.

<sup>1</sup> Die gleiche Ursache wird auch für die in (63) und (64) näher beschriebenen Sättigungseffekte (30b) angenommen. Aus dem Verlauf der „Sättigungskurve“ schließen aber RAMBERG und MORTON (66) ebenfalls auf eine mindestens im allerersten Augenblick bimolekulare Reaktionsweise.

Für einen exponentiell abklingenden, also vermutlich monomolekularen Leuchtvorgang erwartet man ferner eine exakt lineare Abhängigkeit der „Anfangsemission“ von der Anregungsintensität; man beobachtet jedoch auch hierbei an Zinksilikat unverkennbare Abweichungen, die sich bei steigendem Mn-Gehalt vergrößern bzw. bereits bei kleineren Absolutwerten der Anregungsdichte einsetzen. Für Präparate mit mehr als 2% Mangangehalt findet andererseits FONDA (20) zwar bei  $-180^{\circ}\text{C}$  noch rein exponentielles Abklingen (mit entsprechend dem hohen Mangangehalt vergrößerter Abklingkonstante), bei Zimmertemperatur jedoch eine annähernd hyperbolische Kurve (Abb. 25 a); da dieser plötzlichen Änderung jedoch keine Unstetigkeit im Verhalten beim Anklingversuch entspricht, rührt sie offensichtlich nicht von einer bimolekularen Reaktionsweise her, sondern ihr Auftreten hängt vermutlich mit der (für Zimmertemperatur) bei etwa gleichem Mangangehalt einsetzenden und ebenso temperaturabhängigen „Konzentrationsauslöschung“ (s. Abb. 34) zusammen, die ebenso wie auch bei den Sulfiden ihren Grund in der Wechselwirkung zwischen angeregten und nicht-angeregten Aktivatoren bzw. „Zentren“ haben dürfte.

Die im Anfang des Abklingprozesses auftretenden Abweichungen vom „monomolekularen“ Reaktionsgesetz stellen demgegenüber offenbar wirklich den Rest einer bimolekularen Reaktionsweise dar, die natürlich mit einer Wechselwirkung zwischen den angeregten Zentren bzw mit der Rekombinationsweise der von diesen mehr oder weniger weit entfernten Elektronen in Zusammenhang steht und daher bei Verkleinerung des Abstandes zwischen diesen (Konzentrationserhöhung) an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Es ergibt sich daraus, obwohl eine einheitliche Deutung noch nicht möglich erscheint, daß auch bei den Silikaten das Spontanleuchten kein rein monomolekularer Vorgang ist. Die bisherigen Ergebnisse legen, auch im Hinblick auf die Tatsache der gegenüber den Sulfiden um mindestens zwei Größenordnungen geringeren Photoleitfähigkeit der Silikatphosphore (36), die Vorstellung einer „beschränkten“ Beweglichkeit der „freien“ Elektronen im Silikatgitter nahe; doch lassen sich auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse noch keine speziellen Vorstellungen vom Mechanismus dieser „Beschränkung“ entwickeln.

Allerdings ist bei mäßiger Anregungsdichte die Abklinggeschwindigkeit der Silikatphosphore in der „ersten“ Phase ( $\sim 0,001 < t < 0,04 \text{ sec}$ ) sicherlich nicht durch einen Rekombinationsvorgang bestimmt, sondern vermutlich (wie ebenso bei  $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$ ) durch die „innere“ Übergangswahrscheinlichkeit zwischen einem angeregten Term und dem Grundzustand. Insofern könnte man auch dieses Leuchten als „Fluoreszenz“ bezeichnen; dagegen spricht aber, daß es nicht nur direkt aus dem Aktivatorterm, sondern, wie das Spontanleuchten anderer Kristallphosphore, mit guter Quantenausbeute auch durch Absorption im Grundgitter angeregt werden kann und dann jedenfalls mit einem Elektronen- bzw. Energietransport verbunden ist.

## B. Absorptions- und Emissionsspektrum; Termschema.

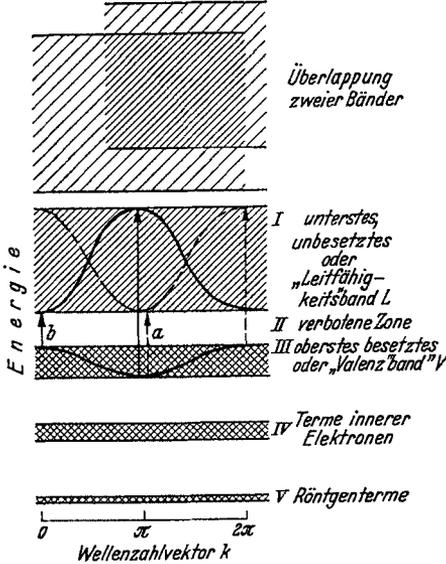
17. In Übertragung der der neueren Elektronentheorie der Metalle zugrunde liegenden Vorstellungen kann man auch nichtmetallischen Kristallen (festen Isolatoren) — bzw. deren Elektronen — ein bänderartiges Energieschema zuordnen, in dem kontinuierliche, mit wachsender Energie breiter werdende „erlaubte“ Termbereiche durch „verbotene Zonen“ voneinander getrennt sind<sup>1</sup>. Man nennt dies gewöhnlich das „Bändermodell“ der Elektronenterme eines festen Körpers (Abb. 26a). Die untersten sehr schmalen Bänder entsprechen den Röntgentermen der Atome oder Ionen, die durch die Kristallfelder nicht merklich verändert werden; die diesen Termen entsprechende Ladungsdichte ( $e\psi\psi^*$ ) ist noch ganz bei den einzelnen Atomen oder Ionen (d. h. bei den Potentialmulden) konzentriert (Abb. 26b). Bei höheren Energiewerten, bei denen sich die Ladungswolken der einzelnen Elektronen mehr und mehr überlappen, werden die Bänder infolge der Austausch-Wechselwirkung zwischen diesen allmählich immer breiter (bis zu 10 Volt und mehr); es finden dann häufig Überschneidungen mehrerer verschiedener Bänder statt, und die verbotenen Zonen treten daher bei sehr hoher Elektronenenergie fast ganz zurück (Grenzfall freier Elektronen). Gleichzeitig dehnen sich die zu diesen Termbändern gehörenden „Ladungswolken“ immer weiter aus, bis sie schließlich über den ganzen Kristall „verschmiert“ sind. Das „Tempo“ der Zunahme dieser „Verschmierung“ mit zunehmender Elektronenenergie ist für die Bindungsart charakteristisch: Bei Ionenkristallen (z. B. im NaCl) sind die Ladungswolken auch noch bei sehr hoher Elektronenenergie um die einzelnen Kerne konzentriert (s. das Energieschema eines typischen Ionenkristalls in Abb. 26b) und überlappen sich daher fast nicht; infolgedessen ist die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen gering und die „Bänder“ bleiben schmal, sind eigentlich nur verbreiterte Terme, die nach wie vor je einem bestimmten Ion (z. B.  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Cl}^-$ ) zugeordnet sind. Bei weniger heteropolarer Bindung<sup>2</sup> dagegen (z. B. im ZnS-Gitter) sind die Ladungen der einzelnen Elektronen schon bei viel geringerer Energie mehr oder weniger gleichmäßig über den ganzen Kristall verteilt, und die „Bänder“ sind dann — ähnlich wie bei den Metallen — im allgemeinen mehrere Volt breit; die Zuordnung der einzelnen Elektronen zu bestimmten Gitterbausteinen ist daher nur noch sehr bedingt möglich.

Wichtig — und in seinen Konsequenzen an den Beobachtungen prüfbar — ist dieses Modell vor allem in bezug auf das Übergangsgebiet zwischen „besetzten“ und „unbesetzten“ Termen bzw. Bändern; schon in der Metalltheorie ergab sich als entscheidendes Merkmal die Besetzungsart dieser Bänder: Die Anzahl der Terme in einem einfachen Elektronenbande ist doppelt so groß wie die Zahl ( $N$ ) der gleichartigen

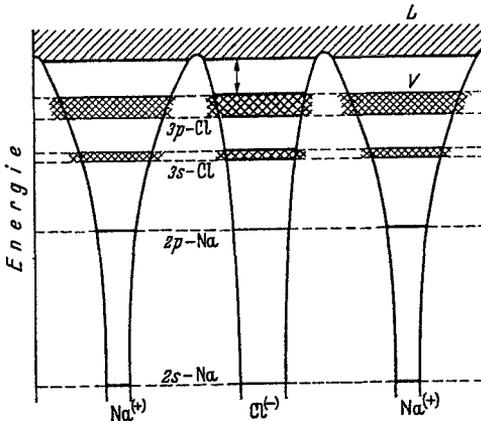
<sup>1</sup> Siehe zum folgenden den Bericht von SMEKAL (95b), auch (95a), § 2.

<sup>2</sup> In Analogie zum Sprachgebrauch der Molekülphysik wird diese Bindungsart häufig als „homöopolar“ bezeichnet; siehe z. B. SMEKAL (95b).

Gitterbausteine (z. B. der Zinkionen im ZnS-Gitter, aus deren Einzeltermen das Band hervorgegangen ist. Metalle haben nun stets ein oder mehrere nur teilweise besetzte



a Schematisches Modell. Für das Valenz- und das Leitfähigkeitsband sind die beiden Fälle der Energieabhängigkeit des Wellenzahlvektors  $k$  und die extremen optischen Übergangsmöglichkeiten (im eindimensionalen Fall!) angegeben.



b Energieschema eines NaCl-Kristalls (nach DE BOER). Die Abszissenachse entspricht einer durch die Zellen-Eckpunkte gehenden, zur Kristallachse parallelen Geraden; die Potentialverteilung ist angegeben. Starke Schraffur entspricht hoher Ladungsdichte.

Abb. 26 a und b. „Bändermodell“ der Elektronenterme von Kristallen. (Einfache Schraffur kennzeichnet leere, Kreuzschraffur besetzte Elektronenterme.)

gitterfremden Stoffen, können aber stöchiometrische und Periodizitätsunregelmäßigkeiten aufweisen, die chemisch nicht nachweisbar sind.

mehrere nur teilweise besetzte Bänder, und ihre (Valenz-) Elektronen können daher durch beliebige äußere Felder beschleunigt werden; das ist die Ursache ihrer „metallischen“ Leitfähigkeit und, unter anderem, ihrer Undurchlässigkeit für sichtbares Licht. Nichtmetalle dagegen haben außer vollkommen leeren nur vollständig besetzte Bänder, in denen die Elektronen — da keine Terme mehr frei sind — keine äußere Energie aufzunehmen vermögen. Der kleinste durch Absorption elektromagnetischer Strahlung anregbare Quantensprung führt daher vom oberen besetzten in das unterste unbesetzte Band; diesem Übergang entspricht das bei allen festen Körpern im Ultraviolett mehr oder weniger scharf einsetzende Gebiet kontinuierlicher Absorption, das sich im allgemeinen bis zu sehr hohen Energien (weiche Röntgenstrahlung) erstreckt. Diese auch bei reinen, „idealen“<sup>1</sup> Kristallen vorhandene, z. B. in ZnS bei 3350 Å beginnende „Grundgitterabsorption“ stellt also im Schema der Abb. 26 a

<sup>1</sup> „Ideal“ heißt ein vollkommen regelmäßiges Gitter ohne jede Periodizitätsunterbrechung, d. h. auch ohne endliche Begrenzung! „Reine“ Kristalle sind zwar frei von

einen Übergang  $V \rightarrow L$  dar; die Elektronen gelangen dabei aus dem obersten besetzten oder „Valenz“- in das unterste unbesetzte oder „Leitfähigkeitsband“. Von dort aus können sie, unter Abgabe ihrer Anregungsenergie an das Gitter, wieder in das bei der Anregung im besetzten Band entstandene „Loch“ zurückfallen. Für alle Übergänge zwischen den Bändern gilt aber nach der strengen (BLOCHSchen) Theorie die Auswahlregel, daß dabei der reduzierte Wellenzahlvektor  $k^1$  nach Größe und Richtung ungeändert bleiben muß<sup>2</sup>. Dieser wird nun, wenn das Elektron nicht innerhalb von  $\sim 10^{-13}$  sec „kohärent“ in seinen Ausgangszustand zurückkehrt (Reflexion, Dispersion), durch Wechselwirkung mit dem Gitter bzw. mit anderen angeregten Elektronen (Plasmawechselwirkung, s. 21.) sofort „verstimmt“. Elektron und Loch geben daher ihre überschüssige Energie getrennt an das Gitter ab und kommen am unteren Rand des unbesetzten bzw. am oberen Rand des besetzten Bandes metastabil zur Ruhe; sie rekombinieren (im reinen, aktivatorfreien Kristall) erst dann, wenn dem Elektron durch einen „Vielfachstoß“ (s. 21.) seine gesamte Anregungsenergie strahlungslos entzogen wird. In den leuchtfähigen Kristallphosphoren erfolgt, bevor der Anregungszustand auf diese Weise zerstört wird, die Emission.

Das einfache Bändermodell gilt nun jedoch nur für ein „ideales“ Gitter; für alle „realen Kristalle“ — z. B. auch dann, wenn deren Oberflächen die einzigen Abweichungen von der vollkommenen Periodizität darstellen — ist es durch eine Anzahl von „Störtermen“<sup>3</sup> zu ergänzen, die zum Teil innerhalb der verbotenen Zonen liegen. Soweit sie auch bereits bei reinen nichtidealen Kristallen auftreten, ist von diesen Termen,

<sup>1</sup> Das ist — aus der „Wellen“- in die „Teilchensprache“ übersetzt — eine dem auf die Mindestenergie bezogenen Elektronen-Impuls proportionale Größe.

<sup>2</sup> Das hat übrigens — wie aus Abb. 26a hervorgeht — auch eine grundsätzliche Unterteilung dieser Übergänge zur Folge, und zwar in solche, bei denen die Energieabhängigkeit von  $k$  in den beiden Bändern gleichläufig ist, wobei die Absorptionskante also dem Übergang zwischen den beiden unteren Rändern entspricht (*a*), und andere, bei denen infolge Gegenläufigkeit der Energieabhängigkeiten von  $k$  das kleinste absorbierte Quant vom oberen Rand des besetzten zum unteren Rand des unbesetzten Bandes führt (*b*). Bei den Sulfidphosphoren liegt zweifellos Fall *b* vor, bei Silikaten dagegen vermutlich *a*; bei den Alkalihalogeniden dürfte die Unterscheidung unwesentlich sein, da das Valenzband sicherlich sehr schmal ist.

<sup>3</sup> Als „Störterme“ werden grundsätzlich alle durch Periodizitätsstörungen erzeugten, in den verbotenen Zonen liegenden Terme der nichtidealen Gitter („Realkristalle“) bezeichnet. Im Falle der Kristallphosphore sind hauptsächlich folgende Arten von Störtermen zu unterscheiden: 1. Aktivatorterme. Bei atomar eingelagertem Aktivator existiert nur ein besetzter Aktivatorterm, bei isomorph eingebautem Aktivator dagegen auch ein unbesetzter bzw. sogar mehrere (als *U* und *B* bezeichnet). 2. Gitterstörterme, das sind „Oberflächen“- (*59*) und „Deformations“terme. Sie können ebenfalls besetzt oder unbesetzt sein; die unbesetzten, unterhalb des Leitfähigkeitsbandes liegenden von ihnen sind die Anlagerungsterme der Kristallphosphore.

die z. B. den „langwelligen Ausläufer“ der Grundgitterabsorption verursachen, erst in 19. die Rede. Natürlich muß man aber für die durch den Aktivatorgehalt hervorgerufene charakteristische Verstärkung dieser „Ausläuferabsorption“ ebenfalls solche in der „verbotenen Zone“ zwischen  $V$  und  $L$  liegenden, aber zu den Aktivatoren gehörigen Terme verantwortlich machen<sup>1</sup>, und es liegt nahe, anzunehmen, daß diese mit den Anfangs- oder den Endtermen der für die Aktivatoren charakteristischen Emission identisch sind. Die Tatsache, daß nach der Anregung im Kristall frei bewegliche Elektronen vorhanden sind (Leitfähigkeit,

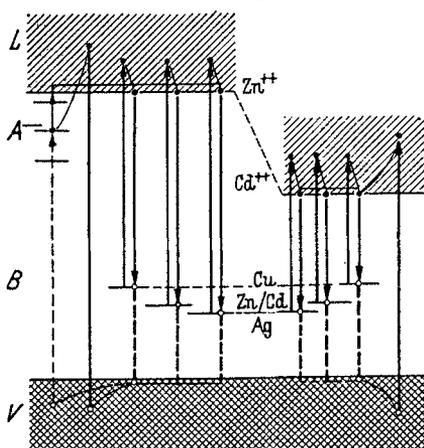


Abb. 27. Termenschema von  $(\text{Zn,Cd})\text{S} \cdot \text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Zn/Cd}$  (z. B.  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ ).

von diesem Band ausgehen, oder aber der Ausgangsterm kann ein zweiter, normalerweise aber unbesetzter Aktivatorterm sein, in den das Elektron vom Leitfähigkeitsband aus gelangt. Im Falle der Zink- und Zinkkadmiumsulfide — mit Ausnahme der Mn-aktivierten — und ebenso auch der LENARD-Phosphore entscheidet die gleichläufige und stetige Verschiebung der Emissions- und Absorptionsbanden mit steigendem Cd-Gehalt eindeutig für die erste Möglichkeit. Die langwellige Aktivatorabsorption und die Emission entsprechen also beide dem gleichen Übergang zwischen dem linienhaften Term des Aktivatoratoms und den normalerweise unbesetzten Termen des Leitfähigkeitsbandes<sup>2</sup>. Weshalb

<sup>1</sup> Siehe Anm. 3, S. 237.

<sup>2</sup> Zur Entstehung dieses Termenschemas sei bemerkt, daß sich seine wesentlichen Züge in anderem Zusammenhange bereits bei SEITZ und JOHNSON (91) finden; es wurde später u. a. von BIRUS und SCHÖN (8a), SCHÖN (90b), JOHNSON (39a) und RIEHL und SCHÖN (75) näher behandelt. JOHNSON hat auch den hier als zweite Möglichkeit bezeichneten, vor allem bei den Silikaten (Mn) vorliegenden Fall von zwei lokalisierten Einzeltermen diskutiert. Unter Heranziehung des gesamten Erfahrungsmaterials hat für manganaktivierte Phosphore als erster KRÖGER (47) ein vollständiges Termenschema aufgestellt. Die erste Anwendung der modernen, quantenmechanischen Theorie auf Kristallphosphore überhaupt dürfte von MUTO (61) herrühren.

hyperbolisches Abklinggesetz, Phosphoreszenz), spricht dafür, daß diese Aktivatorterme die Ausgangsterme der Absorption und die Endterme der Emission bilden, nicht umgekehrt; sie müßten dann also normalerweise besetzt sein und im unteren Teil der verbotenen Zone liegen, und das erscheint — zunächst für  $\text{ZnS}$  und  $(\text{Zn,Cd})\text{S}$  — um so mehr verständlich, als die Aktivatoren in diesen ja als Atome eingebaut sind (s. Termenschema Abb. 27).

Die Absorption führt, da sie nach kurzen Wellen zu nicht begrenzt ist, zweifellos in das obere, unbesetzte Band. Die Emission kann nun direkt

sie trotzdem nicht spektral identisch sind, zeigt eine genauere Diskussion der Termeigenschaften:

Der vermutlich scharfe Term des in exakt definierten Gitterzwischenräumen (Zn-Tetraedern)<sup>1</sup> eingebauten Aktivatoratoms, das im übrigen die Gitterperiodizität bzw. den für die Ausbildung der Bänder wesentlichen periodischen Potentialverlauf nur unwesentlich stören dürfte<sup>2</sup>, sei in Abhängigkeit von summarischen „Konfigurationskoordinaten“ durch eine Potentialkurve dargestellt. Die Natur des schwingenden Systems — z. B. ein Cu-Atom in einem durch vier mehr oder weniger stark ionisierte Zn-Atome<sup>1</sup> gebildeten Hohlraum —, in dem die COULOMBSche Abstoßung der Atomrümpfe fehlt, und evtl. rücktreibende Kräfte nur von der gegenseitigen Durchdringung („Zusammenstoßen“) der Elektronenhüllen herrühren können, legt die Annahme eines mehr kastenförmigen Potentialverlaufes nahe, wie er etwa in Abb. 28 A dargestellt ist. Nach der Anregung geht das Aktivatorelektron in die über den ganzen Kristall verschmierte, mehr oder weniger kontinuierliche Ladungsverteilung des ZnS-Gitters über. Das Cu (oder Ag, Au, Zn) bleibt als Ion zurück; seine Potentialkurve, die jetzt auch dem Ausgangszustand der Emission entspricht, hat daher einen wegen der nun auftretenden COULOMBSchen Kräfte viel steileren Verlauf, etwa wie in Abb. 28 B. Sinngemäße Anwendung des FRANCK-CONDON-Prinzips ergibt, obwohl die einzelnen Schwingungszustände wahrscheinlich ineinander übergehen und auch bei tiefster Temperatur keine Auflösung der Emissionsbande in Linien beobachtet wird, gerade das, was man auch experimentell feststellt: Die Emissionsbande liegt auf der langwelligen Seite der Absorption und überschneidet sich mit dieser höchstens in einem unwesentlichen kleinen Bereich.

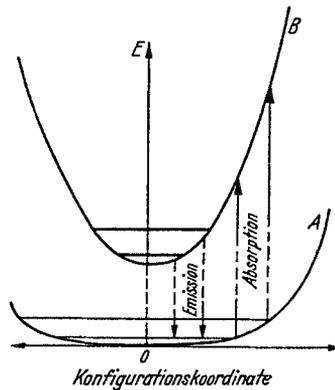


Abb. 28.

Potentialkurven von Aktivatoratom und -ion beim Gitterleuchten (schematisch).

Abb. 28 gilt allerdings nur immer für eine bestimmte Elektronenenergie, z. B. für den unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes. Für die höheren Terme des Bandes ist der Abstand der Potentialkurvenminima

<sup>1</sup> Siehe S. 191.

<sup>2</sup> Die in den Arbeiten von SCHÖN und RIEHL und SCHÖN enthaltene und öfters zitierte bildliche Darstellung des Potentialverlaufes bzw. der Energieräume in einem Kristallphosphor ist insofern unzutreffend, als darin gerade ein isomorph eingebautes Aktivatorion angenommen ist, während die den Gegenstand beider Arbeiten bildenden Erörterungen ausdrücklich auf den Fall des „Gitterleuchtens“ (atomar im Zwischengitterraum eingebaute Aktivatoren) beschränkt sind.

entsprechend zu vergrößern. Aus der Konstanz des Emissionsspektrums und aus der beobachteten kurzwelligen Verbreiterung der Emissionsbande mit steigender Temperatur folgt, daß sich das „Gas“ der angeregten Elektronen vor der Emission am unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes im Gleichgewicht mit dem Gitter befindet (BOLTZMANN-Verteilung, „Durchflußgleichgewicht“). Die Aktivatorabsorption dagegen führt mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Terme des Leitfähigkeitsbandes; ihr nur selten deutlich ausgeprägtes Maximum entspricht daher dem Übergang in den Bereich maximaler „Termdichte“, meist geht sie jedoch mehr oder weniger kontinuierlich in die Grundgitterabsorption über (s. Abb. 5).

Bei tiefer Temperatur wird außer, oder an Stelle, der normalen, aktivatorabhängigen Emission auch ein kürzerwelliges Leuchten beobachtet, das — z. B. bei ZnS im UV, bei CdS im Grünen — unmittelbar an die Kante der Grundgitterabsorption anschließt („Kantenemission“), als noch kürzerwellige Oberflächenemission sogar über diese hinweggreift, und übrigens spektral in mehrere, anscheinend den einzelnen Schwingungszuständen des Grundzustandes zuzuordnende Einzelbanden zerfällt [s. KRÖGER (48)]. Es entspricht natürlich direkten Übergängen  $L \rightarrow V$  und ist daher besonders intensiv an völlig aktivatorfreien („idealen“?) Kristallen zu beobachten. In ganz analoger Weise sind übrigens wahrscheinlich auch die von EWLES (19) beschriebenen, ebenfalls bei tiefer Temperatur durch Kathodenstrahlen anregbaren kurzwelligen Emissionsspektren (CaO, MgO) zu deuten, die sogar eine noch viel weitergehende Auflösung in einzelne Schwingungslinien erkennen lassen<sup>1</sup>, und vermutlich eine von SCHELLENBERG (82) an anderen LENARD-Phosphoren beobachtete ultraviolette Emission. Auch an  $\text{CdJ}_2 \cdot \text{Mn}$  wird nach KUTZELNIGG (48a) bei Temperaturerniedrigung ein Farbumschlag von Rot nach Grün beobachtet („Eigenleuchten“). Für diese „Kantenemission“ ist die Mitwirkung des ganzen Kristalls bzw. der bänderartigen Terme des Gitters am Emissionsvorgang, die für das „Gitterleuchten“ charakteristisch ist, besonders augenfällig. Dementsprechend ist an „Konfigurationsstrahlern“ nie eine solche Tieftemperaturemission beobachtet worden. Eine mögliche Erklärung dafür, daß bei tiefer Temperatur der Übergang des „Loches“ von  $V$  nach  $B$  erschwert oder sogar unmöglich ist, wird in 20. diskutiert.

18. Die stetige Verschiebbarkeit von Absorption und Emission bei allmählichem Ersatz z. B. des Zn durch Cd ist das einzige, zugleich notwendige und hinreichende, Kennzeichen für den direkten Übergang aus den bandartigen Termen der Elektronenenergie in die lokalisierten Aktivatorterme. Wo sie fehlt, und wo statt dessen nur eine Intensitätsabnahme der ursprünglichen Bande ( $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$ ) oder außerdem das

<sup>1</sup> Die von EWLES bemerkte Verschiebung des Bandensystems durch  $10^{-2}$  % Bi beruht womöglich auf einer Verschiebung der Absorptionskante bzw. dem Auftreten einer „Aktivatorabsorption“.

Auftreten einer neuen für die „Mischung“ zweier Kationen charakteristischen Bande (Silikate mit Mn) beobachtet wird, liegt bestimmt kein Gitterleuchten vor.

Allerdings ist auch die von Anfang an rein bimolekulare Reaktionsweise, bei der die nach ANTONOW-ROMANOWSKIJ gemessene erste Anklingsmission exakt quadratisch von der Anregungsintensität abhängt, eindeutig mit dem Fall des Gitterleuchtens verknüpft. Das erscheint plausibel; denn nur dann, wenn jedem einzelnen rekombinationsfähigen Ion eine Vielzahl von untereinander gleichberechtigten, eben in bandartigen Termen sitzenden Partnern (Elektronen) zur Verfügung steht, ist die Realisierung dieses Grenzfalles denkbar. Ist dagegen unter den rekombinationsbereiten Elektronen eins (oder evtl. mehrere) in bezug auf ein bestimmtes Ion vor den anderen ausgezeichnet — etwa, weil es sich in einem bei dem Ion lokalisierten Term befindet (s. Termschema, Abb. 29 und 30), oder vielleicht weil es durch irgendwelche anderen, z. B. elektrostatischen Kräfte an dieses auch nur schwach gebunden ist —, so wird man wenigstens für den Augenblick des Anklingens eine mehr oder weniger monomolekulare, d. h. lineare Abhängigkeit der Ausstrahlung von der Anregungsintensität erwarten. Dementsprechend ergibt sich mit  $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$  im Versuch nach ANTONOW-ROMANOWSKIJ in der Tat bei allen Anregungsarten eine exakte Gerade; erst nach  $\sim 10^{-3}$  sec beginnt die weitgehend mit den Eigenschaften des Grundgitters verknüpfte Rekombination, die dann offenbar den langsameren Vorgang darstellt<sup>1</sup>, die Abklingkurve zu beeinflussen, und diese nimmt daher schließlich rein hyperbolischen Charakter an; in der Tat ist die Gültigkeit des bimolekularen Abklinggesetzes von LEWSCHIN (51 a) gerade am  $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$  nachgeprüft und exakt erfüllt gefunden worden.

Entsprechendes gilt auch für die Hauptvertreter des „Konfigurationsleuchtens“, die mit Mn-aktivierten Silikate, nur daß bei diesen der durch die offenbar sehr kleine optische Übergangswahrscheinlichkeit bestimmte und daher rein exponentielle Teil der Abklingkurve bis weit über  $10^{-2}$  sec hinausreicht: Vermutlich infolge des mehr „ionengitterartigen“ Charakters dieser Stoffe, der auch die Hauptursache dafür darstellen dürfte, daß ihre Photoleitfähigkeit um Größenordnungen schlechter ist als z. B. die des Zinksulfides. Über die bei extremer Elektronenkonzentration beobachteten Abweichungen von der monomolekularen Reaktionsweise vgl. 15. Die Phosphoreszenz allerdings ist auch bei den Silikatphosphoren, und ebenso bei den POHLschen, z. B. mit Tl aktivierten Alkalihalogeniden, ein höher-molekularer Vorgang mit hyperbolischem Abklinggesetz (1, 9).

Das Termschema des  $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$  und der Silikatphosphore (Abb. 29 und 30) enthält — außer Bändern und „Oberflächentermen“ (19.) — mindestens

<sup>1</sup> Für extrem kleine „Anregungsdichten“ sollte man demgemäß, da dann die Rekombination von Anfang an der langsamste Vorgang ist, Abweichungen von der „monomolekularen“ Geraden im Anklingversuch erwarten dürfen.

zwei Aktivatorterme, zwischen denen der Emissionsübergang stattfindet. Zwar läßt sich die Existenz des unteren von diesen nicht wie bei den „gitterleuchtenden“ Sulfiden eindeutig aus der Struktur des Absorptionsspektrums herleiten, aber es gibt andere Gründe, auch bei den durch isomorph eingebaute Ionen aktivierten Phosphoren als Endterm der Emission einen bei diesen Aktivatorionen lokalisierten, etwas oberhalb des besetzten Bandes liegenden und normalerweise ebenfalls besetzten Einzelterm anzunehmen.

Auch bei den Silikaten kann ja die Anregung im Grundgitter erfolgen (mit hoher Quantenausbeute z. B.

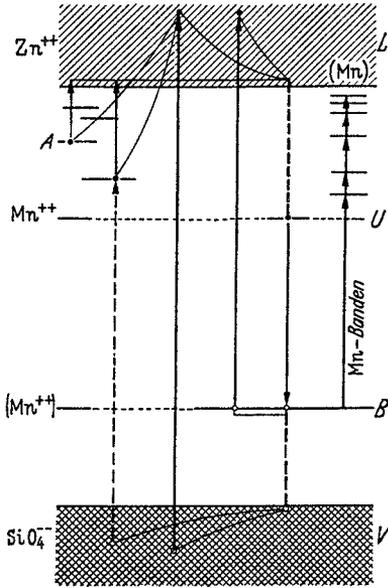


Abb. 29. Termschema eines Silikatphosphors ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$ ).

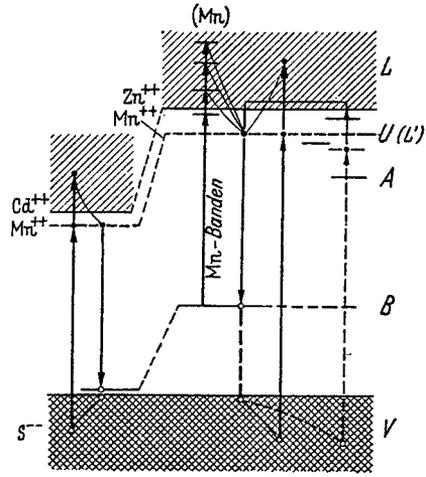


Abb. 30. Termschema von  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} \cdot \text{Mn}$ . (Mn): Eigenabsorption des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions im Sichtbaren (Tabelle 3).

durch die Quecksilberlinie  $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ ), und für das dabei im besetzten Band (V) entstehende „Loch“ muß — zumal im Hinblick auf die Phosphoreszenz — eine Lokalisierungsmöglichkeit angenommen werden. Weiterhin läßt sich aber auch die gleichzeitige Anregung, z. B. der Mn- und der Zn- bzw. Cu-Bande im doppeltaktivierten ZnS kaum anders deuten als durch einen mindestens im unteren Zustand für beide Aktivatoren ähnlichen Mechanismus. Andererseits kann man ja ein isomorph eingebautes Fremdion, also z. B. das  $\text{Mn}^{2+}$  in ZnS, im Prinzip als eine einer inneren Oberfläche äquivalente Gitterstörung auffassen, und für diese ist in Analogie zu dem für wirkliche Oberflächen bzw. Gitterstörungen rechnerisch bestimmbar Verhalten [SHOCKLEY (94)] je ein aus dem Valenz- und dem Leitfähigkeitsband in die verbotene Zone austretender lokalisierter Störterm („Oberflächenterm“, s. a. 19.) zu erwarten. Es ist daher für alle durch isomorph eingebaute Ionen aktivierten Kristallphosphore ein dem zuerst von JOHNSON (39a) für Silikatphosphore ange-

gebenen sehr ähnliches Termschema (Abb. 29) anzunehmen, das zweierlei Paare von Störtermen enthält: Ein Paar Aktivatorterme, deren Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen durch eine vollkommen „scharfe“ Potentialkurve beschrieben wird, und zwei Arten von „Oberflächentermen“, deren Eigenschaften in 19. näher beschrieben sind.

Die Deutung der — für Mn vor allem von KRÖGER genauer untersuchten — Absorptionsspektren der „Konfigurationsstrahler“ ist dagegen nicht einheitlich. Bei ZnS · Mn tritt bereits bei kleiner Mangankonzentration eine gegenüber der Grundgitterabsorption nach langen Wellen verschobenen neue Absorptionskante auf, deren Lage bei Steigerung des Mn-Gehaltes (bis 100%!) unverändert bleibt, und die daher Übergängen aus  $V(S^-)$  in ein „Mn<sup>++</sup>-Leitfähigkeitsband“ zuzuordnen ist. Dieses geht offenbar schon bei kleinen Mn-Konzentrationen stetig aus der Gesamtheit der unbesetzten Mn<sup>++</sup>-Terme hervor; sein unterer Rand ist als Ausgangsterm der Emission mit diesen identisch. Aus der Unveränderlichkeit der Bandenlage im (Zn,Cd)S folgt dann, daß der untere (besetzte) Aktivatorterm zwar konstanten Abstand von den Leitfähigkeitsbändern hat, aber — je nach der Cd-Konzentration — bis 1,25 eV über dem oberen Rand des Valenzbandes liegt (ZnS) oder auch mit diesem beinahe zusammenfällt (CdS), woraus sich (in 20.) eine Erklärungsmöglichkeit für die eigenartige Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit dieser Emission ergibt<sup>1</sup>.

Dagegen ist in den Silikatphosphoren vermutlich die andere Möglichkeit verwirklicht, daß nämlich die der Reinkristallabsorption vorgelagerte kontinuierliche Manganabsorption den Übergängen  $B \rightarrow L$  entspricht. Die Absorption des Grundgitters setzt — in diesem Falle — nicht bei einer bestimmten Wellenlänge scharf ein, sondern steigt nur sehr langsam zu hohen Werten an; dagegen entspricht dem Mn<sup>++</sup> wie im ZnS eine ziemlich scharfe Kante, die an der gleichen Stelle liegt wie im reinen Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ( $\lambda \sim 3000 \text{ \AA}$ ) und sich auch bei teilweisem Ersatz des Zn durch Be nicht verändert. Wenn sie einem Übergang in die unbesetzten Mn<sup>++</sup>-Terme entspräche, müßten daher die Endterme der den verschiedenen Kationenkonfigurationen der Doppelsilikate (z. B. Zn, Cd, Mg, Be) entsprechenden Emissionsübergänge, wenn sie dagegen eine Anregung  $B \rightarrow L$  darstellt, müssen deren Ausgangsterme verschieden sein. Da ein stärkerer Einfluß der Kationenumgebung auf die letzteren natürlich wahrscheinlicher ist, eine Verschiedenheit der Grundterme sich außerdem in verschiedener Temperaturabhängigkeit der Banden äußern müßte, ist also vermutlich der Grundzustand  $B$ , nicht der Anregungszustand  $U$  des Aktivators von der Natur des benachbarten Kations unabhängig; und die durch dessen Vertauschung gleichfalls nicht oder nur unmerklich beeinflussbare Aktivatorabsorption entspricht den Übergängen  $B \rightarrow L$ .

<sup>1</sup> Die Möglichkeit, daß die Mn-„Kante“ den Übergängen  $B \rightarrow L$  entspricht, läßt sich allerdings nicht völlig ausschließen; sie muß jedoch wegen der in 20. diskutierten Temperaturabhängigkeit als unwahrscheinlich gelten.

Von  $L$  aus können die Elektronen statt in die  $U$ - auch in die Anlagerungs-Terme fallen, was die durch  $\lambda < 3000 \text{ \AA}$  anregbare, besonders bei kleinen Mn-Konzentrationen sehr intensive Phosphoreszenz der Zinksilikate erklärt<sup>1</sup>.

Außerdem enthält das Absorptions- und Anregungsspektrum von Mn-aktivierten Kristallphosphoren eine Anzahl verwaschener, zum Teil auch bei anderen Mn<sup>++</sup>-haltigen Stoffen auftretender Banden, in denen jedoch nur Fluoreszenz erregt wird (s. 3.). Diese müssen zweifellos Übergängen innerhalb des Mn<sup>++</sup>-Ions zugeschrieben werden, stehen jedoch anscheinend zu dem Emissionsübergang in keiner unmittelbaren Beziehung.

Analoge Verhältnisse wie bei den Silikaten liegen auch bei den in III. B. besprochenen, mit Schwermetallionen aktivierten Alkalihalogeniden vor. Auch diese besitzen sämtlich eine langwellige (schmale) Absorptionsbande, in der wie in den Banden der Mn-haltigen Phosphore nur Fluoreszenz erregt werden kann, und die deshalb einem Übergang innerhalb des Aktivatorions zugeschrieben wird<sup>2</sup>; ihre Lage ist dementsprechend weniger von der Natur der umgebenden Kationen, dagegen stärker von der des Aktivators (Tl<sup>+</sup>, Pb<sup>++</sup> usw.) abhängig als die der anderen dem Gebiet der Grundgitterabsorption unmittelbar vorgelagerten Aktivator-Absorptionsbanden. Die letzteren zeigen allerdings, wie auch die Grundgitterabsorption der ausgesprochen ionenkristallartigen Alkalihalogenide eine deutliche Struktur und dürften einem zweiten kürzerwelligen Übergang innerhalb des Aktivatorions bzw. des ihm umgebenden Halogenionenkomplexes entsprechen, zumal sie, nur wenig nach kleineren Frequenzen verschoben, auch im Absorptionsspektrum der reinen „Aktivator-salze“ (z. B. TlCl) auftreten. Da aber in diesen kurzwelligen Aktivatorbanden auch Phosphoreszenz erregt wird, ist anzunehmen, daß ihre Endterme, wie in Abb. 31 angedeutet, bereits mit dem  $L$ -Band der Grundsubstanz „kommunizieren“ und in Wechselwirkung treten können. Über „Anregung im Grundgitter“ schließlich ist bei den Alkalihalogenidphosphoren Näheres nicht bekannt, zumal die Reinkristallabsorption der Chloride und Bromide erst im Vakuumgebiet einsetzt; schwache Anregbarkeit in diesem Spektralgebiet würde man vermutlich ebenfalls auf die stärkere Energieisolation der Einzelionen voneinander bzw. zu geringe Beweglichkeit des „Loches“ im Valenzband zurückzuführen haben.

Ob die Emission der Alkalihalogenidphosphore direkt vom Endterm der langwelligsten Absorptionsbande ausgeht oder von einem nicht in Absorption erreichbaren „Konfigurationsterm“ ( $U'$ , Abb. 31) läßt sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Da jedoch — wie bei den Silikaten die Lage der Emissionsbande wesentlich stärker von der Art des Kations

<sup>1</sup> Nach FONDA ist bei  $\sim 0,01\%$  Mn-Gehalt am langdauernden Nachleuchten gegenüber dem Spontanleuchten etwa die 50fache Elektronenzahl beteiligt.

<sup>2</sup> Für Tl<sup>+</sup> z. B. ordnet auch SEITZ (92a) diese Bande dem Übergang  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  im Tl<sup>+</sup> zu; er kommt im übrigen jedoch — zum Teil auf Grund irriger empirischer Voraussetzungen — zu ganz abwegigen Ergebnissen.

abhängt als das Absorptionsspektrum, ist das letztere auch in diesem Falle wahrscheinlicher. Die von LORENZ (52) gefundene Temperaturabhängigkeit der langwelligen Absorption scheint ebenfalls gegen die erste Möglichkeit zu sprechen. Jedoch ist auch nicht ganz sicher, daß ein unterer Term beiden gemeinsam ist.

19. Das einfache „Bändermodell“ gilt nur für ein vollkommen regelmäßiges, in allen Richtungen unendlich ausgedehntes „ideales“ Gitter; für endliche Begrenzungen bzw. Unterbrechungen ebenso wie für andersartige Gitterstörungen ist es (auch bei einem reinen, aktivatorfreien Isolator-kristall) durch eine endliche Anzahl in die verbotenen Zonen hineinragender, lokalisierter Störterme<sup>1</sup> (z. B. Oberflächenterme) zu ergänzen, deren Energieabstände von den Rändern der Bänder entsprechend den Abweichungen des Gitterpotentials von der vollkommenen Periodizität statistisch verteilt sind. Die in der verbotenen Zone zwischen dem Valenz- und dem Leitfähigkeitsband liegenden Oberflächenterme beispielsweise gehen teils aus dem besetzten Valenzband und teils aus dem unbesetzten Leitfähigkeitsband hervor [s. z. B. SHOCKLEY (94)]; die ersteren werden daher normalerweise besetzt sein und sich am unteren Rande der verbotenen Zone häufen; die letzteren dagegen sind sicherlich unbesetzt und bilden ein wesentlich am oberen Rand der verbotenen Zone liegendes „Quasikontinuum“.

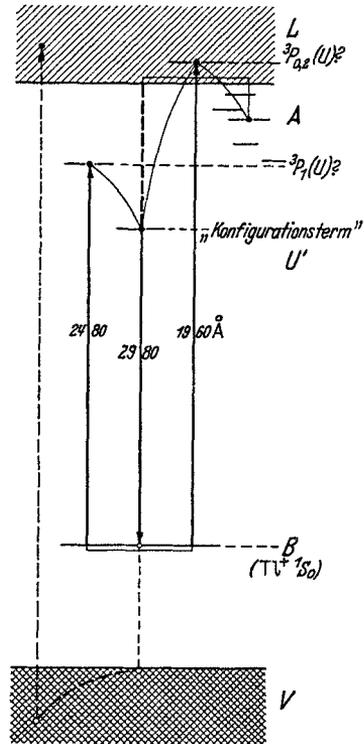


Abb. 31. Termschema eines Alkalihalogenidphosphors (KCl · TI).

Am Zustandekommen des langwelligen Ausläufers der Reinkristallabsorption sind vermutlich beide Arten von Oberflächentermen mehr oder weniger gleichmäßig beteiligt. Dieser entspricht daher zum Teil sicherlich lokalisierten Übergängen zwischen je einem besetzten und dem zugehörigen unbesetzten Oberflächenterm. Dagegen sind für den Phosphoreszenzvorgang offenbar nur die oberen, normalerweise unbesetzten Oberflächenterme von Bedeutung, in denen die an anderen Stellen des Kristalls — am Aktivator selbst oder im Grundmaterial — abgespaltenen Elektronen angelagert werden können (und zwar anscheinend auch dann, wenn die zu den gleichen Störstellen gehörenden besetzten Oberflächenterme besetzt bleiben). Die statistisch verteilten Anlagerungsterme häufen sich an der oberen Grenze der verbotenen Zone, mit wachsendem Abstand

<sup>1</sup> Siehe Anm. 3, S. 237.

von dieser nimmt ihre Zahl ab (Maximalabstand?). Zwar scheint es, da ein bei tiefer Temperatur erregter Phosphor seine Anregungsenergie bei allmählicher stetiger Erwärmung gewöhnlich in mehreren „Wellen“ wieder abgibt [z. B. (47, 39a)], noch andere „Häufungsstellen“ zu geben; aber im wesentlichen wird diese Verteilung doch eine stetige sein. Die in 15. erwähnten Ablösearbeiten bzw. Aktivierungsenergien haben daher ebenfalls statistisch verteilte Werte.

Die in dieser Weise auf Oberflächenterme u. ä. zurückgeführten Anlagerungsstellen, aus denen die darin lokalisierten angeregten Elektronen im Phosphoreszenzprozeß nur unter Mitwirkung der thermischen Energie der Umgebung wieder frei werden können, werden häufig nicht ganz zutreffend als „metastabil“ bezeichnet (*goc*). Im üblichen, spektroskopischen Sinne, nennt man metastabil jedoch solche Zustände, die zwar zum Teil beträchtlich über dem Grundzustand liegen, aber infolge extrem kleiner Übergangswahrscheinlichkeit weder in diesen übergehen, noch durch direkte Absorption aus diesem entstehen können. Das trifft nun auf die Anlagerungsterme keineswegs zu. Der Grund dafür, daß die in ihnen angelagerten Elektronen nicht (wie z. B. von den echt metastabilen Zwischentermen organischer „Phosphore“ aus) unter Emission einer langwelligen Strahlung direkt in die „Löcher“ des unteren Zustandes (d. h. in die Aktivatorterme) übergehen können, liegt vielmehr darin, daß sich die  $\psi$ -Funktionen der beiden Terme — da ja beide statistisch unabhängig im Kristall verteilt sind — nicht überdecken<sup>1</sup>, ist also ein rein geometrischer; die Anlagerungsterme sind sozusagen „pseudostabil“<sup>2</sup>. Aber auch das andere Kennzeichen der Metastabilität fehlt: Die Anlagerungsterme sind nämlich vom Grundzustand bzw. von den besetzten Oberflächentermen aus direkt optisch erreichbar; die sog. Ausläuferabsorption entspricht ja Übergängen, bei denen stets wenigstens ein Oberflächenterm beteiligt ist, und ihre Stärke ist daher, wenn sie nicht noch durch Fremdstoffabsorptionen (wie z. B. die Aktivatorabsorption der Phosphore) überdeckt ist, ein Maß für die Anzahl dieser Störterme. Nach RIEHL und SCHÖN (75) findet daher bei der Absorption im langwelligen Ausläufer eine direkte Anregung in die Anlagerungsstellen (Phosphoreszenz!) statt; und, wenn dies auch weder ausschließlich der Fall ist (denn die dem langwelligen Ausläufer überlagerte und experimentell nicht davon zu trennende Aktivatorabsorption führt ja ebenfalls zur Anregung, und zwar vorwiegend zu Spontanleuchten), noch die

<sup>1</sup> Als erster hat BLOCHINZEW (10a) auf diese Möglichkeit der Lokalisierung von angeregten Elektronen im Kristallinneren hingewiesen.

<sup>2</sup> Genauere Diskussion in einer demnächst erscheinenden Arbeit von MÖGLICH und ROMPE, denen für den Hinweis auf diesen Sachverhalt gedankt sei. Direkte Übergänge können nur dann aus dem Anlagerungsterm in das untere Band führen, wenn z. B. bei tiefer Temperatur das Loch längere Zeit im Valenzband bleibt; sie tragen dann vermutlich zu der in 6., 17. beschriebenen „Kantenemission“ bei und beeinflussen möglicherweise deren Bandstruktur.

einzige Anregungsmöglichkeit des langdauernden Nachleuchtens darstellt (denn auch im Spektralbereich der Grundgitterabsorption wird, wenn auch schwächer, Phosphoreszenz angeregt<sup>1)</sup>, so muß die Existenz dieses Anregungsvorganges doch mindestens als wahrscheinlich bezeichnet werden<sup>2)</sup>; die „Metastabilität“ der Anlagerungsterme wird auch dadurch widerlegt.

### C. Leuchtmechanismus und Quantenausbeute; Temperaturabhängigkeit.

20. Aus dem Termschema muß man — in Verbindung mit den Eigenschaften der Abklingvorgänge — auf etwa folgende Reaktionsweise schließen, die wahrscheinlich für alle Kristallphosphore als typisch betrachtet werden kann: Das Elektron hinterläßt bei der Anregung ein „Loch“; und zwar entweder, bei Anregung im Grundgitter, im Valenzband — dann wird das Loch durch ein Aktivatorelektron aufgefüllt bzw. im Aktivatorterm lokalisiert; oder, wenn die Anregung im langwelligen Gebiet (Aktivatorabsorption) stattfindet, direkt im Aktivatorterm. In jedem Falle befindet sich das Loch (außer im Falle der „Kantenemission“, S. 240) bald nach der Anregung beim Aktivatoratom oder -ion, wo es später im Emissionsakt, mit einem „Leuchtelektron“ recombiniert. Das gilt für die „gitterleuchtenden“ Sulfide usw. ebenso wie für das Konfigurationsleuchten, z. B. der Silikate<sup>3)</sup>. Da die Zahl der Aktivatorterme begrenzt ist [ $10^{18}$ — $10^{19}$  pro  $\text{cm}^3$  bei „Gitterstrahlern“,  $10^{20}$  bei „Konfigurationsphosphoren“ (Mn)], ist mit wachsender Anregungsstärke das Auftreten von Sättigungserscheinungen zu erwarten. Bei bimolekularer Reaktionsweise nimmt zwar gleichzeitig auch die „mittlere Lebensdauer“ umgekehrt proportional mit  $\sqrt{a}$ <sup>4)</sup> ab, dafür ist aber bei diesen die Aktivatorkonzentration geringer; in der Tat sind für beide Arten von Phosphoren Sättigungseffekte von etwa gleicher Größenordnung schon bei intensiver Photoanregung und ausgesprochen bei Elektronenstrahlanregung ( $\sim 0,5$  bzw.  $10$  Watt/ $\text{cm}^2$ , bei wahrscheinlich vergleichbarer Eindringtiefe) beobachtet worden [DE GROOT (30b), NOTTINGHAM (64b)].

<sup>1)</sup> Eine Erklärung für die außerordentlich viel stärkere Phosphoreszenzhelligkeit im Gebiet des Ausläufers ergibt natürlich schon der Vergleich der Absorptionskoeffizienten in den beiden Bereichen (GISOLF und DE GROOT); s. S. 200.

<sup>2)</sup> Zwar sind die von SCHÖN erwähnten (unveröffentlichten) Versuche von SCHÖN und ROTHE möglicherweise auch auf andere Weise erklärbar, aber für die LENARDSchen Dauererregungsbanden stellt dieser Mechanismus vermutlich die einzige Deutungsmöglichkeit dar.

<sup>3)</sup> Bei der mehr fluoreszenzartigen Anregung z. B. in den charakteristischen  $\text{Mn}^{++}$ -Banden kann man freilich nicht von einem „Loch“ sprechen, da ja nur entweder der Grundterm oder der angeregte Term besetzt sein kann; der Begriff des „Elektronenloches“ ist dementsprechend nur anwendbar, wenn das Elektron in einen nichtlokalisierten bandartigen Term übergeht.

<sup>4)</sup>  $a = \frac{\mu A}{h\nu}$ , Zahl der absorbierten Quanten.

Während das Elektron, bevor es rekombiniert, seine überschüssige Energie an das Gitter der Grundsubstanz abgibt und evtl. in einem Anlagerungsterm „pseudostabil“ zur Ruhe kommt, ist das Loch in dem 1 eV oberhalb des Valenzbandes liegenden Aktivatorterm (anscheinend ebenso wie das Elektron im Anlagerungsterm) vor der Wechselwirkung mit der Umgebung weitgehend geschützt. Das gilt jedoch — ganz entsprechend wie bei den Anlagerungstermen in bezug auf das Leitfähigkeitsband — nur bei genügendem Abstand des Aktivatorterms  $B$  vom oberen Rand des Valenzbandes; ist dieser zu klein, so findet über das Valenzband doch eine Wechselwirkung wenigstens mit den anderen Aktivatoren oder aber mit zusätzlichen Fremdmalltermen und evtl. auch Oberflächentermen statt, die die Lumineszenz stark beeinträchtigt;

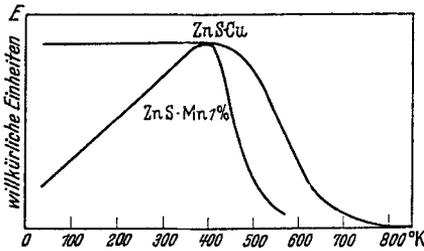


Abb. 32. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz von Zink-Sulfidphosphoren.

der Grad der Wechselwirkung nimmt anscheinend mit der Temperatur und mit dem Termabstand vom Valenzband ab. Andererseits ist eine gewisse Wechselwirkung zwischen dem Valenzband und den Aktivatortermen notwendig, um die Lokalisierung des Loches<sup>1</sup>, d. h. das Auffüllen des im Valenzband entstandenen Loches durch ein Aktivator-

elektron, zu ermöglichen. Daher hat bei tiefer Temperatur in ZnS·Cu-Phosphoren stets die durch Selbstaktivierung hervorgerufene blaue Zn-Bande wesentlich größere Intensität als bei Zimmertemperatur: Ihr Aktivatorterm liegt 0,3 eV unter dem des Cu, also dem Valenzband wesentlich näher als jener. Auf dieselbe Weise ist auch das Auftreten der in 6. und 17. beschriebenen Tieftemperatur-(Kanten-)Emission zu erklären, die — unter Überlagerung einer Schwingungsstruktur — vom unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes direkt in das Valenzband führt. Vermutlich ist darin ganz allgemein auch der Grund für das häufig beobachtete Absinken der Leuchtfähigkeit bei tiefer Temperatur (Abb. 32) zu erblicken.

Besonders aufschlußreich ist in diesem Zusammenhange das Verhalten der manganaktivierten Zinkcadmiumsulfide (47). Diesen muß wahrscheinlich das in Abb. 30 dargestellte Termschema zugeschrieben werden, in dem die Lage der beiden dem  $Zn^{++}$  bzw.  $Cd^{++}$  und dem  $Mn^{++}$  zugeordneten Leitfähigkeitsbänder in bezug auf das Valenzband ( $S^{--}$ ) wie angedeutet sehr stark von der Cd-Konzentration abhängt. In nahezu unveränder-

<sup>1</sup> Über die Natur dieses Lokalisierungsvorganges sowie auch darüber, in welcher Weise dabei die überschüssige Energie von  $\sim 1$  eV „vernichtet“ wird, ist nichts bekannt, obwohl diese „Auto-Ionisierung“ des Aktivators physikalisch einer der reizvollsten Prozesse ist; RIEHL hat vergeblich nach einer Ultrarotausstrahlung gesucht, die etwa beim Übergang des Aktivatorelektrons in das Valenzband emittiert würde (priv. Mitt.). Vgl. hierzu (56c).

lichem Abstand vom unteren Rand des  $Mn^{++}$ -Bandes ist der Endterm der für  $Mn^{++}$  charakteristischen Emissionsbande ( $\sim 5850 \text{ \AA}$ ) anzunehmen. Bei Änderung der Cd-Konzentration zwischen 0 und 100% variiert nun der Abstand dieses normalerweise besetzten Aktivatorterms vom oberen Rand des Valenzbandes zwischen 1,25 und 0 eV (s. Abb. 30). Dementsprechend wird bei Zimmertemperatur mit wachsender Cd-Konzentration eine rapide Intensitätsabnahme der Mn-Bande beobachtet; von 30% Cd an fehlt diese vollkommen. Bei  $-180^\circ \text{ C}$  tritt auch im CdS die schon erwähnte Kantenemission auf, die aber bereits durch 0,1% Mangan von der dann bei  $5600 \text{ \AA}$  liegenden Manganbande verdrängt wird. In allen Fällen, d. h. bei beliebiger Cd-Konzentration erscheint jedoch unabhängig von der Temperatur stets auch die durch Selbstaktivierung (Zn, Cd) hervorgerufene Bande, die an reinem ZnS im Blau, an reinem CdS im Ultrarot beobachtet wird und deren Aktivatorterm vom oberen Rand des Valenzbandes den nahezu konstanten Abstand von 1 eV hat.

Daß auch die für die Wechselwirkung zur Verfügung stehende Zeitdauer von Bedeutung ist, geht z. B. daraus hervor, daß an  $ZnS \cdot CuZn$ -„Mischphosphoren“ (ZnS mit niedrigem Cu-Gehalt) bei denen im Mitleuchten stets beide Banden auftreten, im Nachleuchten nur die grüne Cu-Bande, der der höhere Aktivatorterm entspricht, beobachtet wird. Ähnliches gilt auch für  $ZnS \cdot MnZn$ , dessen Emissionsfarbe [durch das Intensitätsverhältnis der gelben (Mn-) zur blauen (Zn-) Bande bedingt] — weil bei Zimmertemperatur nur die Mn-Bande Phosphoreszenz zeigt — besonders bei kleinem Mn-Gehalt z. B. von der Stärke der Anregung abhängt (Farbwechsel); zwar führen GISOLF und KRÖGER (27) diese Erscheinung auf eine besondere Art von Anlagerungsstellen zurück, die nur auf die Mn-Zentren wirken sollen; aber diese Deutung ist — zumal bei tiefer Temperatur auch die blaue Bande im Nachleuchten auftritt und also auch gemeinsame Anlagerungsstellen vorhanden sein müssen — wohl weniger naheliegend als die hier gegebene, die ja keineswegs auf Mn beschränkt ist. Vermutlich aus dem gleichen Grunde z. B. ist in  $ZnS \cdot CuMn$ -Mischphosphoren das Cu-Nachleuchten ausgeprägter als das des Mn u. a. m.

Natürlich ist das Intensitätsverhältnis der Banden eines Mischphosphors auch von der Wellenlänge der anregenden Strahlung abhängig; bei sehr langwelliger Anregung ( $4358 \text{ \AA}$ ) emittiert z. B.  $ZnS \cdot CuZn$  auch bei minimaler Cu-Konzentration stets nur die grüne Bande, da die Aktivatorabsorption des Zn nicht wesentlich über  $4000 \text{ \AA}$  hinausgreift. Ausgesprochen ist aber der Einfluß des Konzentrationsverhältnisses der Aktivatoren, der sich insbesondere bei „neutraler“ Anregung durch Elektronen einwandfrei studieren läßt. So zeigt etwa im  $ZnS \cdot CuZn$  üblicher Herstellungsart die grüne Bande (Cu) ein deutliches Maximum bei 0,015% Cu-Gehalt; da der selbstaktivierende Zn-Überschuß bei Steigerung des Cu-Gehaltes im wesentlichen ungeändert bleibt, kommt darin zugleich auch der Einfluß der Absolutkonzentration des Cu auf die Emission der grünen

Bande zum Ausdruck (Abb. 33). Ähnliches Verhalten zeigen auch alle anderen Aktivatoren: Nach anfänglicher Zunahme mit dem Aktivatorgehalt (konstante Quantenausbeute) fällt das Lumineszenzvermögen bzw. die Quantenausbeute von einer optimalen Konzentration an — infolge

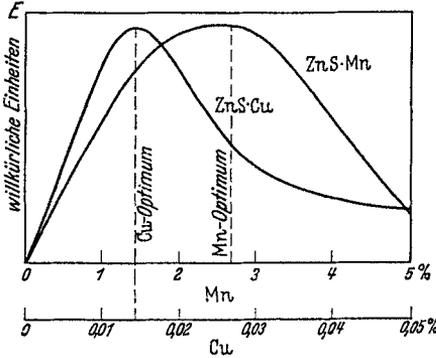


Abb. 33. Lumineszenzvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration des Aktivators (bei Zimmertemperatur). ZnS·Mn nach KRÖGER (47).

eines wahrscheinlich der Konzentrationsauslöschung in Farbstofflösungen analogen Mechanismus — rapide ab. Für diese „Konzentrationsauslöschung“, die z. B. bei ZnS·Cu weit unterhalb der durch die Einbaumöglichkeit bestimmten Grenzkonzentration ( $\sim 1\%$ ) beginnt, dürfte die gegenseitige (resonanzartige) Wechselwirkung der Aktivatoren bestimmend sein. Die optimale Konzentration, bei der sie einsetzt, ist für das Gitterleuchten ( $\sim 10^{-4}$ ) rund 100mal kleiner als für das Konfigurations-

leuchten eingebauter Aktivatoren (Mn: 1—2%, Abb. 11 und 33). Für Zinksilikat zeigt Abb. 34 sehr einleuchtend auch den Zusammenhang mit der Temperatur; für Zimmertemperatur ist die Konzentrationsabhängigkeit in Abb. 10 mitangegeben; Abb. 14 zeigt, für die den beiden „Zentren-

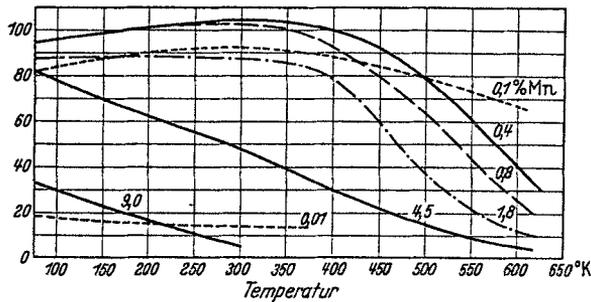


Abb. 34. Lumineszenzvermögen von  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$  in Abhängigkeit von Aktivatorgehalt und Temperatur. Nach FONDA (21 a).

sorten“ der Zinkberylliumsilikate entsprechenden Banden getrennt, die Verhältnisse in einem „Mischkristallsilikat“ (bei  $-180^\circ\text{C}$ ) und gibt damit zugleich eine Deutung für den durch Steigerung der Mangankonzentration bewirkten Farbwechsel. Wie aus Abb. 34 hervorgeht, gibt es für jede Konzentration eine charakteristische Temperatur, bei der übrigens mit beginnender Auslöschung [nach FONDA (21 a)] gleichzeitig — vermutlich ebenfalls infolge einer Wechselwirkung zwischen angeregten und nicht angeregten „Zentren“ — auch starke Abweichungen vom exponentiellen Abklinggesetz des Spontanleuchtens einsetzen; dem-

entsprechend nimmt diese Temperatur mit abnehmender Konzentration sehr rasch zu. Für Sulfide usw. ist Entsprechendes bisher nicht bekannt. Übrigens nimmt im gleichen Sinne wie die „Temperaturfestigkeit“ auch die Anregbarkeit durch immer kürzerwellige UV-Strahlen zu; auch Fremdmetallverunreinigungen (Fe, Cu) beeinflussen übrigens bei den Silikatphosphoren die Anregungs- und die Temperatureigenschaften in genau gleicher Weise [RÜTTENAUER (79)].

21. Auf grundsätzlich anderen Vorgängen beruht offenbar bei den „Gitterleuchtern“ die zwischen 100 und 500° C ziemlich schroff einsetzende Abnahme des Leuchtvermögens (Abb. 32). Für diesen Abfall bei hoher Temperatur machen MÖGLICH und ROMPE (56), da Einfachstöße zwischen den Elektronen und dem Kristallgitter (bzw. den Schallquanten) bei Zimmertemperatur nur Beträge von der Größenordnung der thermischen Energie übertragen können, die Vielfachstöße verantwortlich, bei denen jeweils eine sehr große Anzahl von Schallquanten entsteht; die Energieschwelle (verbotene Zone) kann auf diese Weise auch im Einzelprozeß überbrückt werden, und das Elektron strahlungslos in das Valenzband zurückkehren. MÖGLICH und ROMPE finden einen Zusammenhang der Form

$$(11) \quad W \geq A \cdot T^{E/h\bar{\nu}} \quad E/h\bar{\nu} \gg 1$$

( $\bar{\nu}$  = DEBYESche Grenzfrequenz) für die Abhängigkeit der Vielfachstöße (Wahrscheinlichkeit  $W$ ) von der Energiedifferenz  $E$  zwischen Anfangs- und Endzustand des Elektrons und der Temperatur  $T$ , der außer dem schroffen Abfall der Leuchtfähigkeit mit steigender Temperatur auch die vor allem an Sulfiden beobachtete Abnahme der Quantenausbeute<sup>1</sup> bei sehr kurzwelliger Anregung ( $\lambda < 2500 \text{ \AA}$ ) und bei kurzwelliger Auslöschung („kurzwellige Tilgung“, s. 8.) zwanglos verstehen läßt. Durch dieses Modell eines „Elektronengases“ im Leitfähigkeitsband findet ferner ein anderer, von RIEHL gefundener, Effekt (76) eine einleuchtende Erklärung; beim Gitterleuchten ist nämlich die Quantenausbeute unter anderem auch von der Anregungsintensität abhängig, und zwar besonders ausgesprochen bei Temperaturen, bei denen die Leuchtfähigkeit sowieso schon merklich nachläßt. Das beruht darauf, daß die „Lebensdauer“ der angeregten Elektronen in gitterleuchtenden Phosphoren sehr stark von ihrer Zahl abhängig ist: Bei hoher Elektronenkonzentration verläuft die Rekombination wesentlich rascher ( $\tau \sim 1/\sqrt{a}$ ), und die Elektronen sind nur während einer viel kürzeren Zeit zur strahlungslosen Rückkehr in den Grundzustand fähig als bei niedriger; die Quantenausbeute, die ja vor allem infolge dieser strahlungslosen Prozesse vom Wert 1 abweicht, nimmt daher, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, mit steigender

<sup>1</sup> Das ist die Zahl ( $< 1$ ) der pro Quant der anregenden Strahlung emittierten Lumineszenzstrahlungsquanten.

Anregungsintensität allmählich zu<sup>1</sup>. Die Abhängigkeit des Effektes von der Temperatur zeigt deutlich den Zusammenhang mit der durch Vielfachstöße erklärten Wärmeauslöschung des Gitterleuchtens.

Die Annahme von Einfachstößen der angeregten Elektronen mit dem Kristallgitter reicht übrigens auch nicht aus, um das Tempo der Energieabgabe zu erklären, das sie innerhalb von  $< 10^{-5}$  sec an den unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes gelangen läßt. Auch dafür haben aber MÖGLICH und ROMPE (56) einen plausiblen Mechanismus angegeben, und zwar durch die Annahme, daß eine — dem Verhalten der Elektronen im Plasma von Gasentladungen sehr ähnliche — Wechselwirkung der angeregten Elektronen untereinander stattfindet („Plasmawechselwirkung“), die die augenblickliche Herstellung des Gleichgewichtszustandes sozusagen als „Kollektivleistung“ aller angeregten Elektronen (die ja auch bei sehr schwacher Anregung noch eine Konzentration von  $> 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> besitzen) verstehen läßt.

22. Für die Abhängigkeit der Emission der Kristallphosphore von der Wellenlänge der anregenden Strahlung hat sich, auch aus praktischen Gründen, der Begriff der „Anregungsverteilung“ (s. z. B. Abb. 11) eingeführt, der in Begriffsbildung und praktischer Realisierung dem der LENARDSchen „Dauererregungsbanden“ sehr ähnlich ist. Während aber diese, solange sie mit Hilfe eines wenigstens nahezu äquinergetischen Spektrums sichtbar gemacht werden — wobei die Anklingzeit in allen Teilen der Bande wesentlich kleiner ist als die Nachleuchtdauer —, eine physikalisch sinnvolle, wenn auch noch nicht recht verständliche Aussage vermitteln, trifft das für die „Momentan“-Anregungs-Verteilungen, allgemein also die Anregungsspektren des Spontanleuchtens, leider nicht zu. Die letzteren beziehen sich vielmehr jeweils nur auf eine Schicht bestimmter Dicke mit ganz individuellen Streueigenschaften, die in unübersichtlicher Weise von Korngröße und -verteilung usw. abhängen können. Diese von Schicht zu Schicht verschiedenen und im allgemeinen auch mit der Wellenlänge veränderlichen Wirkungen überlagern sich dem Produkt aus dem Absorptionsvermögen und der Quantenausbeute des Phosphors für die betreffende Anregungsart, die ihrerseits wieder nur unter großen Schwierigkeiten und nur mit sehr geringer Genauigkeit einzeln feststellbar bzw. meßbar sind. Exakte Absorptionsmessungen sind infolge der polykristallinen Beschaffenheit der meisten Kristallphosphore, für die wegen ihres hohen Brechungsindex auch keine geeignete Immersionsflüssigkeit zur Verfügung steht, nahezu unmöglich. Die Feststellung der Quantenausbeute setzt andererseits voraus, daß entweder der wirklich absorbierte Anteil der auffallenden Anregungsstrahlung genau bekannt ist oder, daß diese mit Sicherheit vollständig

<sup>1</sup> GISOLF und KRÖGER (27) schlagen allerdings für die ganze Erscheinung der „Nichtlinearität“ eine andere Erklärung vor, nämlich die „Konkurrenz“ der Banden verschiedener Aktivatoren, von denen die phosphoreszierenden bei schwacher Anregung begünstigt sind.

im Phosphor absorbiert wird; das erstere ist mit großen praktischen Schwierigkeiten verknüpft<sup>1</sup>, das letztere erfordert insbesondere bei kleinem Absorptionskoeffizienten (im „langwelligen Ausläufer“) so dicke Phosphorschichten, daß deren Streueigenschaften mit den an dünnen Schichten festgestellten in keiner Weise mehr vergleichbar und überdies ebenfalls stark wellenlängenabhängig sind. Dementsprechend sind exakte Quantenausbeutemessungen in neuerer Zeit nur an den in Form großer Einkristalle vorliegenden Alkalihalogeniden angestellt worden (13a) und an mit Phosphorschichten belegten Gasentladungs-, insbesondere Hg-Röhren, bei denen die Ausbeute an anregender (ultravioletter) Strahlung aus direkten Messungen ohne Phosphor bekannt ist, und an denen daher mit der Ausbeute an (sichtbarer) Phosphoreszenzstrahlung — durch Messung in der ULBRICHTSchen Kugel — auch das Verhältnis beider bestimmt werden kann; allerdings ist auch dabei vorausgesetzt, bzw. muß durch Variierung der Schichtdicke sichergestellt werden, daß wirklich die anregende Strahlung vollständig im Phosphor absorbiert wird. Außerdem ist natürlich diese Art der Bestimmung von sich aus auf ganz bestimmte Anregungsarten beschränkt (im wesentlichen  $\lambda = 2537$  und  $1849 \text{ \AA}$ ) und zur Ermittlung einer evtl. Wellenlängenabhängigkeit ungeeignet; ferner entstehen Schwierigkeiten bei der genauen Festlegung des Intensitäts- und Anregungsverhältnisses der beiden Hg-Linien. Glücklicherweise hat sich aber bei den Messungen an Einkristallen (KCl·Ti) — wie meistens auch an flüssigen Lösungen — gezeigt, daß die Quantenausbeute mindestens in großen Wellenlängenbereichen (in denen überhaupt Anregung stattfindet) von der Wellenlänge ziemlich unabhängig ist, so daß dasselbe mit einiger Berechtigung wahrscheinlich von allen Kristallphosphoren wenigstens in bestimmten Bereichen angenommen werden darf. Die wesentliche die Anregungswahrscheinlichkeit bestimmende Größe dürfte daher, insbesondere bei großer Schichtdicke, außer dem Absorptionskoeffizienten der von diesem stark abhängige Streukoeffizient sein, der freilich für polykristalline Phosphorpulver sowieso nicht von jenem getrennt bestimmt werden kann. Nur insofern, als sie diese prinzipiell nicht exakt trennbaren Einflüsse summarisch berücksichtigt, kann der „Anregungsverteilung“ — allerdings immer nur für eine Schicht mit jeweils ganz bestimmten Eigenschaften — auch ein physikalischer Sinn nicht abgesprochen werden.

<sup>1</sup> Eine solche Untersuchung, bei der durch Aufnahme des ROUSSEAU-Diagramms und Absolutmessung der (70% betragenden!) reflektierten Primär- und der Sekundärstrahlung die Unterlagen für eine erste Energiebilanz beschafft und sehr hohe Quantenausbeuten ( $\sim 1$ ) gefunden wurden, ist von DRESLER (18) ausgeführt worden. Später stellte z. B. KREFFT (persönliche Mitteilung), mit Hilfe eines Kugelphotometers, wesentlich genauere Messungen an, die zu ähnlichen Ergebnissen führten, aber nicht veröffentlicht wurden.

### D. Anregung durch Korpuskularstrahlen.

23. Außer durch Einstrahlung von ultraviolettem und evtl. sichtbarem Licht (Photolumineszenz) werden die Kristallphosphore auch durch Aufprall von Korpuskularstrahlen ( $\alpha$ -Strahlen, Kanalstrahlen, Elektronen) zur Emission angeregt. Der dieser Anregung zugrunde liegende Vorgang besteht vermutlich in allen Fällen (71 a) in der Erzeugung relativ langsamer Sekundärelektronen innerhalb des Kristalls, die sich ebenso verhalten wie die durch Strahlungsanregung entstandenen „freien“ (d. h. ins Leitfähigkeitsband gelangten) Elektronen. Ähnliches ist auch für die Anregung durch Röntgenstrahlen anzunehmen, deren Wahrscheinlichkeit bzw. Ausbeute natürlich mit dem Absorptionsvermögen zunimmt und deren Wellenabhängigkeit daher z. B. die K-Absorptionskanten des Phosphormaterials oder auch des Aktivatormetalls (Pb, Bi!) widerspiegelt; bei langnachleuchtenden Phosphoren gilt das insbesondere für die „Lichtsumme“ (103). Wie DE GROOT (30c) feststellte, treten übrigens die von verschiedenen Röntgenquanten erzeugten Sekundärelektronen normalerweise nicht miteinander in Wechselwirkung, da ihre „Reichweite“ nur  $\sim 10^{-5}$  cm beträgt (Sekundärstruktur?); der Verlauf der Abklingkurve ist daher von der Intensität der Röntgenstrahlung unabhängig. Über den Einfluß der Strahlenhärte liegen noch keine Ergebnisse vor.

Da die solcher Art entstehenden („inneren“) Sekundärelektronen in einem von der speziellen Termstruktur unabhängigen Stoßprozeß erzeugt werden, kommt auf diese Weise eine sozusagen „neutrale Anregung“ zustande; dabei treten, anders als bei langwelliger Strahlungsanregung, aber ähnlich wie bei Absorption im Grundgitter („UV-Prozeß“), z. B. in Mischphosphoren alle Banden gleichzeitig auf, und ihre Intensitätsverhältnisse sind von den speziellen Bedingungen (außer von der Temperatur) nicht abhängig. Die erzielbare Lichtausbeute ist jedoch — wahrscheinlich infolge großer Unterschiede in der Anzahl und Energieverteilung der Sekundärelektronen — je nach der Art der Primärteilchen sehr verschieden.  $\alpha$ -Strahlen können z. B. im ZnS·Cu bis zu 80% ihrer Energie in Licht umwandeln (71), da sie anscheinend bevorzugt Sekundärelektronen niedriger Energie erzeugen; mit Kathodenstrahlen dagegen lassen sich im gleichen Falle höchstens 10% erreichen („technische Ökonomie“ = Lichtausbeute: Bei 6 kV Elektronenenergie maximal 4 bis 6 HK/W), und zwar wohl deshalb, weil die Kathodenstrahlen — vielleicht nach Art von „Kaskaden“ (57) — in der Hauptsache schnelle Sekundärelektronen erzeugen, die den überwiegenden Teil ihrer Energie strahlungslos (nach MÖGLICH und ROMPE in Vielfachstößen, deren Häufigkeit mit der „Überschußenergie“ sehr rasch zunimmt) an das Gitter abgeben.

Wegen ihrer überragenden technischen Wichtigkeit ist aber, neben der Anregung durch  $\alpha$ -Strahlen [Szintillationen, radioaktive Leuchtfarben,

s. (2) und (71)], allein die Elektronenstrahlanregung eingehender untersucht worden<sup>1</sup>. Dabei lassen sich deutlich zwei Bereiche unterscheiden; im unteren Bereich, zwischen etwa 100 ( $V_1$ ) und 3000—10000 ( $V_2$ ) Volt, ist der (äußere) Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient  $s$  größer als 1 (33, 81); infolgedessen nimmt ein in der BRAUNschen Röhre aufgestellter Phosphorschirm bei Bestrahlung mit Elektronen der Energie  $V_1 \leq V \leq V_2$  stets das Potential der Anode an (im Bereich  $s < 1$ , unterhalb von  $V_1$  behält er das Potential der Kathode, da die Elektronen vor Erreichen des Schirmes durch das Gegenfeld abgebremst werden, s. Abb. 35). Die durch einen Elektronenstrahl bestimmter Stromdichte auf dem Schirm erzeugte Leuchtdichte (Flächenhelligkeit) steigt in diesem Bereich bei Silikaten<sup>2</sup> und Wolframaten zunächst mit dem Quadrat, bei Zinksulfiden sogar mit einer höheren Potenz<sup>3</sup> [ $\sim 2,8$ , NOTTINGHAM (64)] der Strahlspannung an, wobei die letztere unter Umständen auf einen bei etwa 100 V liegenden Schwellenwert (Oberflächenschicht?) zu beziehen ist; die Lichtausbeute steigt daher, da sie von der Stromdichte unabhängig ist (bei kleinen Absolutwerten! Sättigungseffekte s. u.), zunächst mindestens linear mit der Röhrenspannung an<sup>4</sup>.

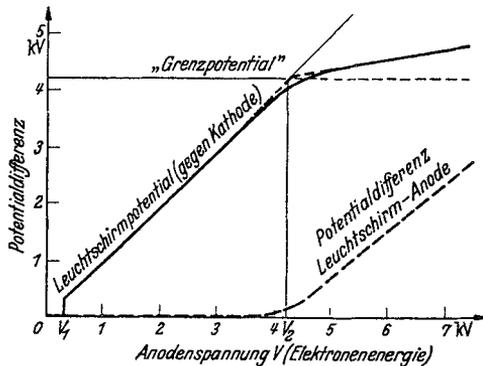


Abb. 35. Potentialdifferenz eines im Vakuum isolierten, elektronenbestrahlten Leuchtstoffschirmes gegen Kathode (—) und Anode (---) in Abhängigkeit von der Anodenspannung (schematisch).

Die Ursache dieses eigenartigen Verhaltens ist wahrscheinlich in der besonderen Struktur des oberflächennahen Kristallgebietes zu suchen; die Spannung, bis zu welcher die Leuchtdichte quadratisch anwächst ( $< V_2$ ), ist nämlich ungefähr gleich derjenigen, bei der auch die (äußere)

<sup>1</sup> Bei LENARD und seinen Schülern erfolgte die Elektronenstrahlanregung häufig in freier Atmosphäre, wobei die Kathodenstrahlen durch ein „LENARD-Fenster“ aus der Röhre austraten. Neuere Untersuchungen beschäftigen sich aber fast ausschließlich mit nach besonderen Verfahren aufgebrauchten Schichten in abgeschmolzenen BRAUNschen Röhren (z. B. Fernsehröhren). Auch die  $\beta$ -Strahlung radioaktiver Präparate bewirkt eine schwache Anregung ( $> 100$  kV).

<sup>2</sup> Abweichungen fand NOTTINGHAM (64a) z. B., bei sehr feinkörnigem Zinksilikat. Auch bei Zinkcadmiumsulfid treten Besonderheiten auf.

<sup>3</sup> MARTIN und HEADRICK (54) finden jedoch auch für Sulfidphosphore eine ungefähr quadratische Abhängigkeit.

<sup>4</sup> Nach BROWN (11) ist bei Zinksilikat in diesem Bereich die Flächenhelligkeit  $E = K \cdot J \cdot V^2$  und daher die Lichtausbeute  $L = \frac{E}{JV} = K \cdot V$  ( $J$  = Stromdichte,  $V$  = Elektronenenergie,  $K$  = Konstante).

Sekundärelektronen-Emission ihren höchsten Wert erreicht, die ihr entsprechende Eindringtiefe also gleich derjenigen, von der aus die schnellsten (inneren) Sekundärelektronen die Kristalloberfläche gerade noch erreichen können [s. auch HAGEN (33b)]. Da schnelle Primärteilchen im oberflächennahen Bereich infolge der Abnahme der „Stoßdauer“ weniger Sekundärelektronen erzeugen als langsame, nimmt der Sekundäremissionskoeffizient nach Erreichen seines Maximalwertes wieder ab und sinkt schließlich bei der Spannung  $V_2$  unter den Wert 1 (33b). Dabei geht das parabolische Anfangsstück der Spannung — Leuchtdichte — Kurve in eine lineare Abhängigkeit über, d. h. die Lichtausbeute nähert sich asymptotisch einem von der Elektronenenergie unabhängigen Grenzwert (s. Abb. 36). Die Abnahme der Zahl der pro Wegelement

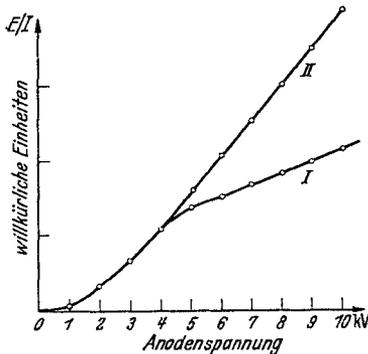


Abb. 36. Leuchtdichte bei konstantem Strahlstrom in Abhängigkeit von der Anodenspannung. I für einen normalen Zinksilikatschirm, II für sehr feinkörniges Zinksilikatpulver, das auf einen mit der Anode leitend verbundenen Metallschirm aufgestäubt ist.

Nach BEY (7).

erzeugten Sekundärelektronen mit zunehmender Energie der Primärteilchen entspricht übrigens der von BETHE (5) theoretisch begründeten Aussage, daß die Eindringtiefe der Elektronen proportional mit dem Quadrat ihrer Energie zunimmt.

Während nun das Potential (gegen Kathode) eines im Vakuum isolierten Metallschirmes von  $V_2$  ( $s = 1$ ) ab nahezu konstant bleibt, steigt das eines Phosphorschirmes auch oberhalb des meist sehr unscharfen und gegen Oberflächenverunreinigungen (Metallabscheidungen und Bindemittel) sowie gegen Verschlechterung des Vakuums<sup>1</sup> extrem empfindlichen „Knickpunktes“ mit zunehmender Strahlspannung langsam

weiter an [s. Abb. 35 (7, 33)]; das hat seine Ursache vermutlich im Auftreten starker elektrischer Felder im Kristallinnern — infolge der ungleichförmigen Dichte (Raumladung) der Sekundärelektronen<sup>2</sup> oder bei starkem „Durchgreifen“ des Anodenfeldes (33b) —, die den Austritt der Sekundärelektronen erleichtern. Das Potential Schirm-Anode wird daher, in Abhängigkeit vom Anodenpotential, oberhalb von  $V_2$  durch eine unter  $< 45^\circ$  geneigte Gerade dargestellt, und dementsprechend nimmt auch die Leuchtdichte (Flächenhelligkeit), mit der Spannung langsam weiter zu (Abb. 36)<sup>3</sup> In diesem zweiten Bereiche arbeiten, obwohl sich

<sup>1</sup> Auch die Haltbarkeit der Leuchtschirme wird durch Gasreste stark beeinträchtigt (87). Über Verfahren zur Herstellung von Schirmen ohne Bindemittel s. die Patentliteratur und z. B. LEVERENZ (49a).

<sup>2</sup> Persönliche Mitteilung von Dr. R. ROMPE.

<sup>3</sup> BEY (7) beobachtete raschere Zunahme der Leuchtdichte (entsprechend der höheren Elektronenenergie) an einem nur wenig mit feinem Phosphorpulver bestäubten und mit der Anode leitend verbundenen Metallschirm

dabei die „technische Ökonomie“ mit der Spannung zunehmend verschlechtert, die meisten technischen und insbesondere die Fernsehprojektionsröhren (42, 83), da nur auf diese Weise die erforderliche Steigerung der Leuchtdichte zu erreichen ist<sup>1</sup>. Im selben Maße wie das Schirmpotential steigt dabei auch die Leuchtdichte linear mit der Strahlspannung weiter an. Bezogen auf den Potentialunterschied des Phosphors gegen Kathode, also auf die tatsächliche Energie der auftreffenden Elektronen, ist im Bereich  $V > V_2$  daher die Lichtausbeute von der Elektronenenergie nahezu unabhängig, und der Anregungsprozeß selber erfährt demnach beim „Knickpunkt“  $V_2$  keine Veränderung. Abb. 36 II veranschaulicht dies an einem sehr dünnen „Schirm“, dessen Potential praktisch gleich dem der Anode ist.

Aus der Konstanz der Lichtausbeute bei zunehmender Elektronenenergie schließt man — im Zusammenhang mit der gleichzeitigen Abnahme der Ionisierungswahrscheinlichkeit — ebenfalls auf eine nicht-lineare (wahrscheinlich quadratische) Abhängigkeit der Reichweite von der Energie der Primärteilchen und kommt so zu einer wenigstens qualitativen Bestätigung der BETHESchen Voraussage. Ebenfalls von allgemeinen Überlegungen ausgehend vermuten auf Grund der sehr merkwürdigen Analogie zum BETHESchen Reichweitengesetz ( $\sim V^2$ ) MÖGLICH und ROMPE (57), daß der Energieumsatz dabei mit der „Plasmawechselwirkung“ der Elektronen in der Gasentladung große Ähnlichkeit hat und nach Art einer „Elektronenkaskade“ vonstatten geht; auch für die „Relaxationsstrecke“ eines schnellen Elektrons ergibt nämlich die Theorie der Gasentladungen Proportionalität mit dem Quadrat seiner Energie; Reichweite<sup>2</sup> und Relaxationsstrecke werden daher als äquivalent betrachtet.

Der Verlauf der Abklingkurven ist auch bei den Sulfiden, zumindest im Bereich  $V < V_2$ , nicht von der Elektronenenergie, dagegen sehr stark von der Stromdichte abhängig<sup>3</sup>. Daraus folgt, daß auch die Elektronenkonzentration (und daher die Zahl der pro Wegelement erzeugten inneren Sekundärelektronen) in diesem Bereich von der Spannung nur wenig abhängig, andererseits aber der Stromdichte proportional ist, die daher

(Abb. 36); er stellte außerdem eine ausgesprochene „Ermüdungsabhängigkeit“ des Knickpunktes fest (infolge Ausscheidung von Metallatomen). Über Ermüdungserscheinungen (Schwärzung) siehe auch (33b).

<sup>1</sup> Die von NOTTINGHAM (64) vorgeschlagene und von KRAUTZ (44) untersuchte gleichzeitige Bestrahlung mit Elektronen niedriger Geschwindigkeit zur Abführung der „Aufladungselektronen“ hat bisher keine technische Anwendung gefunden.

<sup>2</sup> Genaueres über die theoretischen Reichweiten der Elektronen in verschiedenen Phosphormaterialien z. B. bei LEVERENZ (49a).

<sup>3</sup> KNOLL (42b) fand allerdings zwischen 5 und 20 kV bei  $10^{-6}$ — $10^{-4}$  A die An- und Abklingkurven nur von der Elektronenstrahlleistung pro Quadratcentimeter abhängig.

der Größe  $a = \frac{\mu A}{h\nu}$  der optischen Anregung entspricht. Dementsprechend wird durch Steigerung der Stromdichte — nahezu unabhängig von der Strahlspannung — im Falle der Silikate die in 16. beschriebene anfängliche Abweichung vom exponentiellen Verlauf der Abklingkurve hervorgerufen (s. Abb. 25 b); außerdem macht sich dabei der in 20. erwähnte, sehr ausgeprägte Sättigungseffekt geltend, der z. B. durch die aus (10) abgeleitete Gleichung für die maximale Flächenhelligkeit  $E_\infty$

$$(12) \quad \frac{1}{E_\infty} = \left( \frac{1}{q \cdot j} + \tau \right) \frac{1}{N}$$

( $E_\infty$  = maximale Flächenhelligkeit;  $q$  = Anregungswahrscheinlichkeit;  $j$  = Stromdichte;  $\tau$  = Abklingkonstante;  $N$  = Zahl der „Zentren“, z. B. der Manganionen) dargestellt wird (30 b, 63)<sup>1</sup>. Da die mit Elektronenstrahlen herstellbaren Elektronenkonzentrationen („Anregungsdichte“) die durch optische Anregung erzeugbaren um mehrere Größenordnungen übertreffen, sind alle diese Effekte bei Elektronenstrahlanregung wesentlich gröber und besser zu beobachten als bei Photoanregung; so hat z. B. ein  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$ -Phosphor bei  $10 \text{ mA/cm}^2$  nur noch 2% der bei  $1 \mu \text{ A/cm}^2$  festgestellten Lichtausbeute!  $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$ , das einen viel kleineren Sättigungseffekt zeigt, allerdings noch 40%.

Wie insbesondere KNOLL (42 b) gezeigt hat, ist diesem Sättigungseffekt bei hoher Stromdichte jedoch, auch bei sehr kurzzeitiger Anregung, stets eine von der Elektronenleistung pro Quadratcentimeter abhängige Herabsetzung der Emissionsfähigkeit infolge lokaler Temperaturerhöhung („Momentanüberhitzung“) überlagert, die man durch Verwendung einer Metallunterlage sehr vermindern und durch entsprechende Abkühlung der Phosphorschicht (flüssige Luft) beseitigen kann. Die bei Elektronenstrahlanregung unvermeidliche lokale Temperaturerhöhung hat auch eine geringfügige Verschiebung und Verbreiterung der Emissionsbanden und Veränderungen ihrer gegenseitigen Intensitätsverhältnisse zur Folge; beides wird schon bei kleinen Elektronenstromdichten beobachtet.

In diesem Zusammenhange verdient auch die von DESTRIAU (16) entdeckte Erscheinung der „Elektrolumineszenz“, das ist die Anregbarkeit besonders von Zinksulfid- (auch Zinksilikat-) Phosphoren durch hohe elektrische Wechselfelder ( $50 \sim, > 10000 \text{ V/cm}$ ), Beachtung. Dabei wird z. B. die  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ -Bande nach Violett verbreitert bzw. verschoben; die freie Weglänge der anregenden Elektronen ergibt sich von der Größenordnung  $10^{-5}$ — $10^{-6} \text{ cm}$ .

<sup>1</sup> Natürlich muß gegen Gl. (12) ebenso wie gegen (10) der Einwand erhoben werden, daß die darin zum Ausdruck kommende exakt monomolekulare Reaktionsweise nicht der Wirklichkeit entspricht. Gerade aus dem Verlauf der „Sättigungskurve“, d. h. aus der Stromdichteabhängigkeit der Leuchtdichte schließen RAMBERG und MORTON (66) auf den bimolekularen Charakter des der Emission der Silikatphosphore (bei Anregung durch Kathodenstrahlen) zugrunde liegenden Vorganges.

## VI. Schluß. Systematischer Überblick.

24. Das spezifische Kennzeichen der fremdstoffaktivierten Kristallphosphore ist die in bezug auf Dauer und Intensität stark temperaturabhängige („einfrierbare“) Phosphoreszenz, die — im Gegensatz zu dem an Adsorbaten organischer Moleküle, „Zuckerphosphoren“ usw. beobachteten temperaturabhängigen Nachleuchten langer Dauer — stets mit einer Rekombination, zwischen den im Anregungsakt ionisierten Aktivatoren („Zentren“) und den in Störstellen („Anlagerungsstellen“) der Realkristalle angelagerten Elektronen verknüpft ist. Die Fähigkeit zu dieser „Aufspeicherung“ der Anregungsenergie ist daher grundsätzlich auf kristallisierte Stoffe beschränkt und außerdem an eine mehr oder weniger große Beweglichkeit der Elektronen innerhalb des Gitters gebunden, die sich auch im Auftreten lichtelektrischer Leitfähigkeit äußert; schon LENARD hat auf diesen Zusammenhang hingewiesen, eine endgültige Klärung steht jedoch noch aus<sup>1</sup>. Das Abklingen der Phosphoreszenz folgt im allgemeinen, entsprechend der Zeitabhängigkeit des Rekombinationsvorganges, einem hyperbolischen Zeitgesetz; seine Temperaturabhängigkeit ist, ebenso wie auch der Geltungsbereich des einfachen hyperbolischen Gesetzes, durch das „Spektrum“ der Anlagerungsstellen bestimmt, die durch beliebige Störungen der Gitterperiodizität erzeugt werden (Oberflächen- und Deformationsterme!) und daher sowohl räumlich wie nach ihrer Energie statistisch verteilt sind. Für die Abweichungen vom hyperbolischen Zeitgesetz (exponentieller Ausläufer der Abklingkurve) und für die „Einfrierbarkeit“ bzw. Thermolumineszenz sind insbesondere die sehr „tiefen“, vom Leitfähigkeitsband weit entfernten Anlagerungsstellen ausschlaggebend.

Die Phosphoreszenz hat, insbesondere bei großen Nachleuchtdauern, ausgesprochen Sättigungscharakter. Das Maximum der Intensität — bzw. ihres Zeitintegrals, der Lichtsumme — ist bei nicht zu kleinem Aktivatorgehalt von der Konzentration der Anlagerungsstellen abhängig und daher je nach dem Typ des Gitters und den individuellen Eigenschaften der Einzelkristalle, ihrer Vorgeschichte usw. sehr verschieden. Die Neigung zur Bildung solcher Störstellen ist nämlich nicht für alle Gitter gleich groß; in Mischkristallen z. B. [(Zn,Cd)S, (Be,Zn)SiO<sub>4</sub>] fehlen sie häufig fast ganz; gewisse Strukturen dagegen begünstigen anscheinend die Entstehung zahlreicher (unter Umständen bei bestimmten Energiewerten gehäufte) Störsterme, deren Konzentration und Verteilung („Spektrum“) im übrigen jedoch je nach der Temperatur und Dauer des schon zur Erzeugung der Leuchtfähigkeit (Kristallbildung) meistens, zur Erzielung des Nachleuchtens aber stets erforderlichen Glühprozesses („Präparation“), der Art der Schmelzzusätze oder Mineralisatoren, dem Verlauf des Abkühlungsvorganges und der Kornbeschaffenheit außerordentlich große Unterschiede aufweisen.

<sup>1</sup> Siehe dazu GUDDEN und POHL (31 b, f), ferner RANDALL und WILKINS (67).

Von der Anwesenheit bzw. Konzentration eines Aktivators sind die Anlagerungsstellen, obwohl sie auch für den Anregungsakt von entscheidender Bedeutung sein können, anscheinend nur im geringem Maße abhängig; den Emissionsvorgang selber beeinflussen sie offenbar nicht. Sie sind daher aller Wahrscheinlichkeit nach mit den auch auf andere Weise mit Sicherheit nachgewiesenen Störstellen der Realkristalle identisch. Der — unabhängig vom Aktivatorgehalt — durch diese Anlagerungs- bzw. Störterme verursachte „langwellige Ausläufer“ der Reinkristallabsorption und die mit ihrer Existenz eng verknüpfte lichtelektrische Leitfähigkeit ermöglichen infolgedessen ein genaueres Studium ihrer speziellen Eigenschaften auch an aktivatorfreien, nicht leuchtfähigen Kristallen. Ob ein unmittelbarer Zusammenhang mit deren makroskopischen, insbesondere mechanischen Eigenschaften besteht, ist allerdings noch ungewiß. Die — nicht zuletzt durch ein besseres Verständnis der Lumineszenzvorgänge ermöglichte — genauere Erforschung dieser keineswegs auf die Phosphore beschränkten Störterme ist aber ohne Zweifel eine der wichtigsten Voraussetzungen für jedes tiefere Eindringen in die Struktur der Realkristalle.

Im Gegensatz zur Phosphoreszenz, deren Kinetik bei allen Kristallphosphoren grundsätzlich gleich ist und im wesentlichen von den Eigenschaften der kristallisierten Grundsubstanzen, dagegen nur indirekt von den Aktivatoren beeinflusst wird, ist der Leuchtvorgang selber für die letzteren charakteristisch. Die ohne Mitwirkung der Anlagerungsstellen „spontan“ erfolgende Emission — das Spontanleuchten — ist daher, offenbar auch in ihrer Kinetik, von der Art und Weise des Aktivator-einbaues in das Gitter entscheidend abhängig. Das Gitterleuchten der im Zwischengitterraum atomar eingelagerten Aktivatoren beruht auf einem im Idealfalle exakt bimolekularen Rekombinationsvorgang; da sich die an der Emission beteiligten Elektronen dabei in den bandartigen Termen des ganzen Gitters befinden, und also jedem Ion so viele Rekombinationspartner zur Verfügung stehen wie Ionen, d. h. angeregte Aktivatoren vorhanden sind, ist die Ausstrahlung in jedem Augenblick dem Quadrat der Zahl dieser Ionen proportional. Die teilweise Anlagerung der Elektronen in den Störtermen beeinflusst die Reaktionsweise zunächst nicht unmittelbar; Spontanleuchten und Phosphoreszenz gehen daher stetig ineinander über und bilden zwei Stadien ein und desselben Vorganges. Verständlicherweise ist dieser Reaktionsmechanismus jedoch anscheinend auf Kristallgitter mit entsprechender Beweglichkeit der angeregten Elektronen beschränkt und infolgedessen bisher nur bei Sulfiden, Oxyden und Seleniden der 2. Gruppe des P.S. mit Sicherheit festgestellt worden. Nur bei Stoffen dieser Klasse wird andererseits auch, bei tiefer Temperatur, die resonanzartige „Kantenemission“ beobachtet, die einen direkten Strahlungsübergang zwischen den Elektronenbändern, sozusagen also eine „Resonanzfluoreszenz“ des Gesamtkristalls darstellt.

Wenn der Aktivator dagegen mischkristallartig die Kationen des Grundmaterials ersetzt, hat stets nur die nähere Umgebung des Aktivatorions unmittelbaren Einfluß auf den Emissionsvorgang, der in diesem Falle einem Übergang des Elektrons zwischen zwei lokalisierten Aktivatortermen entspricht (Konfigurationsleuchten). Das „Leuchtelektron“ ist dabei anscheinend, wenigstens für kurze Zeit, an das Aktivatorion eng gekoppelt, und der Emissionsvorgang folgt daher mindestens zeitweise dem Zeitgesetz einer monomolekularen Reaktion. Er unterscheidet sich insofern —im Gegensatz zum Gitterleuchten — nicht prinzipiell von der Fluoreszenz organischer und anorganischer Molekülkomplexe und ist dieser sogar in manchen Einzelheiten (Bandenstruktur u. ä.) recht ähnlich; eine grundlegende Verschiedenheit besteht allerdings darin, daß die beiden Terme, zwischen denen der Emissionsübergang stattfindet — der besetzte ( $B$ ) untere und der unbesetzte ( $U$ ) obere Aktivatorterm —, nicht wie bei der Molekülfluoreszenz ein und demselben, auch in beliebiger anderer Umgebung existenzfähigen „chemischen“ Molekül angehören, sondern in anscheinend komplizierter Weise eben durch eine bestimmte „Konfiguration“ der Ionennachbarschaft erst erzeugt werden. Vor allem aber ist die Möglichkeit der Anregung durch Absorption im „Grundgitter“ als eines unter unmittelbarer Beteiligung größerer Gitterbereiche verlaufenden Vorganges wie für die „Gitterstrahler“ ebenso auch für die „Konfigurationsphosphore“ gegenüber den fluoreszierenden Molekülen und Molekülgruppen charakteristisch, und schließlich liefert die stets vorhandene Phosphoreszenzfähigkeit einen weiteren Beweis für die enge Koppelung zwischen Emissionszentrum und Gesamtkristall. Wie das Gitterleuchten ist also auch das Konfigurationsleuchten im wesentlichen eine Eigenschaft kristallisierter Systeme.

Liegen solcherweise auch die Haupttypen fest, so sind doch noch keineswegs alle Fragen gelöst. Insbesondere bedarf der Mechanismus des ebenfalls hyperbolisch abklingenden und einfrierbaren Dauerleuchtens vieler mit Seltenen Erden „aktivierter“ Stoffe noch der Klärung. Vielleicht wird man diese Systeme überhaupt später einmal als dritte Gruppe („Linienstrahler“) ganz zu den Kristallphosphoren zählen müssen. Allerdings scheinen die typischen Phosphoreszenzeffekte auch in dieser Gruppe vorwiegend nur bei solchen Grundmaterialien aufzutreten, die auch sonst als gut aktivierbar bekannt sind. Es fällt nun auf, daß diese Stoffe zum weitaus größten Teil auf den Metallen der zweiten Vertikalreihe des P.S. aufgebaut sind; bemerkenswerterweise gilt das übrigens wie für Sulfide und Silikate ebenso auch für die Wolframgruppe, was deren Zugehörigkeit zur Klasse der Kristallphosphore (evtl. als vierte Gruppe) erneut sehr wahrscheinlich macht. Worin die besondere Eignung gerade dieser Metallionen ihren Grund hat, ist bisher unbekannt. Betrachtet man nur die Gitterstrahler, so erscheint es durchaus nicht unmöglich, daß gerade nur diese Kationen die erfahrungsgemäß sehr leicht beeinflussbare — Emissionsbande der üblichen und häufig auch

kristallchemisch allein geeigneten Aktivatoren in das sichtbare Spektralgebiet verschieben und daß in Wirklichkeit auch sehr viele andere Systeme lumineszenzfähig bzw. wirksam sind.

Andererseits sind gerade für die Metalle der zweiten Gruppe des P.S. relativ hohe Ionisierungsspannungen kennzeichnend. Die Folge davon ist, daß die Verbindungen dieser Atome nicht zur Bildung ausgesprochener Ionengitter neigen, sondern eine mehr „homöopolare“ Kristallbindung zu bevorzugen scheinen, in der den (angeregten) Valenzelektronen im allgemeinen eine wesentlich größere Beweglichkeit zukommt als in den Ionenkristallen. Gerade das ist aber allem Anschein nach die wichtigste Vorbedingung für die Leuchtfähigkeit nicht nur der Gitterstrahler, und vermutlich auch nicht allein für die Phosphoreszenzfähigkeit z. B. der Ionen Seltener Erden.

Allerdings ist bei diesen letzteren noch ganz unklar, auf welche Weise sich z. B. die kinetische Energie eines „freien“ (Phosphoreszenz-) Elektrons in innere Anregungsenergie des leuchtfähigen Systems (nach TOMASCHÉK des „Leuchtstoffs“, d. h. etwa des  $\text{Sm}^{+++}$ -Ions) umwandeln kann. Aber ebenso ist ja auch beim Konfigurationsleuchten der Mechanismus unbekannt, der das „Leuchtelektron“ aus dem Leitfähigkeitsband in den offenbar sehr „geschützten“ U-Term des Aktivatorions gelangen läßt. Denn dieser ist anscheinend vom B-Term aus optisch nicht direkt erreichbar (sonst würde ja der allen Konfigurationsphosphoren gemeinsame Frequenzsprung zwischen Absorptionsgrenze und Emissionsbande unerklärlich sein) und muß daher, wofür auch seine relativ große Lebensdauer spricht (bei  $\text{Mn}^{++}$ :  $\sim 10^{-2}$  sec), als „echt metastabil“ betrachtet werden; seine nähere Erforschung allein wird über den Aufbau der lumineszenzfähigen „Ionenkonfigurationen“ Aufschluß bringen können, der von der besser bekannten Struktur der „unvollständigen Elektronenschalen“ anscheinend nicht prinzipiell verschieden ist.

#### Literaturverzeichnis.

- BECQUEREL: La lumière, ses causes et ses effets, p. 278f. Paris 1867.  
 DE BOER: Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, S. 174f. Leipzig 1937.  
 CURIE, M.: Luminescence des Corps Solides. Paris 1934.  
 FRITZ: Leuchtfarben. Berlin 1940.  
 LENARD-SCHMIDT-TOMASCHÉK: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XXIII/1 u. 2. Leipzig 1928.  
 PRINGSHEIM: Fluoreszenz und Phosphoreszenz vom Standpunkt der neueren Atomtheorie, 3. Aufl. Berlin 1928.  
 — Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIII/1. Berlin 1933.  
 RIEHL: Physik und technische Anwendung der Lumineszenz. Berlin 1941.  
 RUPP: Die Leuchtmassen und ihre Verwendung. Berlin 1937.  
 SMEKAL: Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2. Berlin 1933.  
 VANINO: Die Leuchtfarben. Stuttgart 1935.

*Originalarbeiten, Berichte und Vorträge.*

Eine Anzahl von Arbeiten, die offensichtlich grobe Fehler enthalten (wie z. B. die von BEESE in *J. opt. Soc. Amer.*) ist unberücksichtigt geblieben, ebenso die älteren und allzu speziellen Untersuchungen über LENARD-Phosphore (s. LENARD-SCHMIDT-TOMASCHEK) und über „verfärbte“ Alkalihalogenide. Für „Phosphore mit linienhafter Emission“ sei auf den Bericht von R. TOMASCHEK (in diesem Bande) verwiesen.

1. ALIAVDIN, FEDOROW u. LEWSCHIN: C. r. (Doklady) USSR. **25**, 105 (1939). (Abklingen;  $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ ,  $CdJ_2 \cdot Mn$ ,  $Al_2O_3 \cdot Cr$  u. a.)
2. ALLARD et DESTRIAU: *J. Chim. physique* **36**, 161 (1939). ( $\alpha$ -Strahlanrgg.)
3. ANTONOW-ROMANOWSKIJ: C. r. (Doklady) USSR. **11**, 97 (1936). (Anklingen.)
- 4a. — *Physik. Z. Sowjet-Union* **7**, 366 (1935). (Abklingen, ZnS; Korngröße.)
- 4b. — C. r. (Doklady) USSR. **17**, 95 (1937). (Abklingen; Temperatureinfluß.)
- 4c. — C. r. (Doklady) USSR. **24**, 430 (1939). (Reaktionsmechanismus,  $KCl \cdot Tl$ .)
5. BARTELS: Diss. Leipzig 1935. („Reines“ Zinksulfid.)
6. BETHE: *Ann. Physik* (5) **5**, 325 (1930). (Korpuskularstrahlen; Durchgang durch Materie, wellenmechanische Theorie.)
7. BEY: *Physik. Z.* **39**, 605 (1938). (Elektronenstrahlanregung; Aufladungserscheinung.)
- 8a. BIRUS u. SCHÖN: *Ver. dtsh. physik. Ges.* **19**, 83 (1938). (Emissionsbande.)
- 8b. — *Physik. Z.* (erscheint demnächst). ( $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ , Mischkristall-Silikatphosphore.)
9. — u. ZIEROLD: *Naturwiss.* **30**, 63 (1942). (Abklingen,  $KCl \cdot Tl$ ,  $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ .)
- 10a. BLOCHINZEW: *Physik. Z. Sowjet-Union* **10**, 246 (1935). (Lokalisierung der Elektronen; Wellenfunktionen.)
- 10b. — *Physik. Z. Sowjet-Union* **12**, 586 (1937). (Abklingen; Theorie.)
11. BROWN: *J. opt. Soc. Amer.* **27**, 186 (1937). (Elektronenstrahlanregung,  $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ .)
12. BUNTING: *Bur. Stand. J. Res.* **4**, 131 (1930). (Zustandsdiagramm;  $ZnO:SiO_2$ .)
- 13a. BÜNGER: *Z. Physik* **66**, 311 (1939). (Quantenausbeute,  $KCl \cdot Tl$ .)
- 13b. — u. FLECHSIG: *Z. Physik* **69**, 637 (1931). (Auslöschung,  $KCl \cdot Tl$ .)
- 14a. COUSTAL: C. r. Acad. Sci. Paris **190**, 1403 (1930). (Auslöschung durch Fe, Co, Ni, auch Cu.)
- 14b. — *J. Chim. physique* **28**, 277, 345 (1931). (Zinksulfide; „Explosions“-Methode, Abklingen u. a.)
- 15a. CURIE et SADDY: C. r. Acad. Sci. Paris **194**, 2040 (1932). (Auslöschung durch Fe, Co.)
- 15b. — — C. r. Acad. Sci. Paris **194**, 1566 (1932); **201**, 1352 (1935). (Gäser.)
- 15c. — — C. r. Acad. Sci. Paris **203**, 997 (1936); **204**, 352 (1937). (Phosphoreszenz.)
- 15d. — — *Trans. Faraday Soc.* **35**, 114 (1939). (Übersicht.)
- 16a. DESTRIAU et LOUDETTE: C. r. Acad. Sci. Paris **208**, 891, 1569 (1939).
- 16b. — — *Trans. Faraday Soc.* **35**, 227 (1939). (Anregung durch el. Felder.)
17. DOBISCHEK: Diss. Berlin 1934. ( $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ ; Gläser.)
18. DRESLER: *Licht* **3**, 185 (1933). (Lichtausbeute-Messung.)
- 19a. EWLES: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **167**, 34 (1938). (UV-„Kanten“-Emission.)
- 19b. — *Trans. Faraday Soc.* **35**, 119 (1939). (UV-„kanten“-Emission.)

20. FONDA: J. appl. Physic **10**, 408 (1939). (Abklingen,  $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ )  
 21a. — J. physic. Chem. **43**, 661 (1939). (Silikatphosphore.)  
 21b. — J. physic. Chem. **44**, 851 (1940). (Gelbes und rotes Zinksilikat.)  
 22. FERGUSON: Physic. Rev. **57**, 1089 (1940). (Photoleitfähigkeit, NaCl.)  
 23. FRIEDERICH: Diss. Berlin 1938. (Zinkboratgläser.)  
 24a. GISOLF: Physica **6**, 84 (1939). (Absorptionsmessung; Schwärzung.)  
 24b. — DE GROOT u. KRÖGER: Physica **8**, 805 (1941). (Absorption,  $Zns \cdot Cu$ .)  
 25. — Physica **6**, 918 (1939). (Diel. Verlustwinkel,  $ZnS \cdot Mn$ .)  
 26. — u. KRÖGER: Physica **6**, 1101 (1939). (Farbumschlag im Nachleuchten.)  
 27. GLASSNER: Diss. Berlin 1938. (Reines Zinksulfid.)  
 28. GRUHL: Diss. Berlin 1923. (Zinksilikate.)  
 29. DE GROOT: Physica **6**, 393 (1939). (Sättigungseffekte.)  
 30a. — Physica **6**, 275 (1939). (Abklingen; einfache Theorie, Methodik.)  
 30b. — Physica **7**, 432 (1940). (Abklingen; besonderer Teil.)  
 30c. — Physica **8**, 789 (1941). (Abklingen bei Röntgenstrahlanregung.)  
 31a. GUDDEN: Physik. Z. **24**, 465 (1923). (STOKES'sche Regel bei Phosphoreszenz.)  
 31b. — u. POHL: Z. Physik **2**, 181 (1920). (Photoleitfähigkeit und Phosphoreszenz.)  
 31c. — — Z. Physik **1**, 365 (1920). (D.K. Effekt.)  
 31d. — — Z. Physik **2**, 192 (1920). (Ausleuchtung durch el. Felder.)  
 31e. — — Ann. Physik (4) **68**, 154 (1922). (D.K. Effekt, Deutung.)  
 31f. — — Z. Physik **3**, 98 (1920); **4**, 206 (1921). (Photoleitfähigkeit.)  
 32a. GUNTZ: C. r. Acad. Sci. Paris **174**, 1356 (1922); **177**, 479 (1923). ( $ZnS$ .)  
 32b. — Ann. Chim. **6**, 5 (1926). (Zinksulfide, Zinkkadmiumsulfid.)  
 32c. — Ann. Chim. **5**, 157, 363 (1926). (Zinksulfide, Zinkkadmiumsulfid.)  
 33a. HAGEN u. BEY: Z. Physik **104**, 681 (1937). (Aufladeerscheinungen, Isolatoren.)  
 33b. — — Physik. Z. **40**, 621 (1939). (Isolatoren, innere und äußere Sekundärelektronen.)  
 34. HENDERSON: Proc. roy. Soc. Lond. A **173**, 323 (1939). (Emissionsspektren.)  
 35a. HILSCH u. POHL: Z. Physik **48**, 384 (1928). (Absorption,  $TlCl$ .)  
 35b. — Physik. Z. **38**, 1031 (1937). (Alkalihalogenidphosphore, Übersicht.)  
 36a. HOFSTÄDTER: Physic. Rev. (2) **54**, 864 (1938). (Photoleitfähigkeit, Silikatphosphore.)  
 36b. — and HERMANN: Physic. Rev. (2) **56**, 212 (1939). (Photoleitfähigkeit, Silikatphosphore.)  
 36c. HERMANN and HOFSTÄDTER: Physic. Rev. (2) **59**, 79 (1941). (Absorption,  $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ ; Willemitkristall.)  
 37a. HÜNIGER u. RUDOLPH: Z. Physik **117**, 81 (1940). (Alkalihalogenide,  $\cdot Sn$ .)  
 37b. RUDOLPH: Diss. Berlin 1939. (Wie 37a; ausführlich.)  
 38. JANDER u. RIEHL: Z. anorg. u. allg. Chem. **246**, 81 (1941). ( $ZnO:SiO_2$ .)  
 39a. JOHNSON: J. opt. Soc. Amer. **29**, 387 (1939). (Termschema; Sulfide, Silikate.)  
 39b. — and DAVIS: J. opt. Soc. Amer. **29**, 283 (1939). (Abklingkurven.)  
 39c. — Physic. Rev. (2) **55**, 881 (1939). (Bem. zu 66.)  
 40. KABAKJIAN: Physic. Rev. (2) **51**, 367 (1937). (Borate; Gläser, Kristallisation.)  
 41. KAMM: Ann. Physik (5) **30**, 333 (1937). (Zinkkadmiumsulfide; Emission.)  
 42a. KNOLL: Naturwiss. **22**, 345 (1936). (Potentialmessung, Phosphorschicht.)  
 42b. — Z. Physik **116**, 385 (1940). (Elektronenstrahlanregung.)

43. KOCH: Z. Physik **59**, 378 (1930). (Absorption, KCl · Tl; Konzentrationsabhängigkeit.)
44. KRAUTZ: Z. Physik **114**, 459 (1939). (Aufladeerscheinungen.)
45. KRÖGER: Z. Kristallogr. **100**, 543 (1939); **102**, 132 (1939). [(Zn, Mn)S.]
46. — Physica **7**, 1 (1940). (Absorption und Emission, (Zn,Cd)S und ZnO; „Kantenemission“.)
47. — Proefschrift. Amsterdam 1940<sup>1</sup>. (Manganaktivierte Sulfide und Silikate.)
- 48a. KUTZELNIGG: Z. angew. Chem. **49**, 267 (1936). („Schichtengitterluminophore.“)
- 48b. — Z. angew. Chem. **50**, 366 (1937). („Schichtengitterluminophore.“)
- 48c. BEUTEL u. KUTZELNIGG: Mh. Chem. **70**, 297 (1937). (Zinkoxyd aus ZnCO<sub>3</sub>.)
- 49a. LEVERENZ: J. op. Soc. Amer. **27**, 25 (1937). (Schirme für Kathodenstrahlröhren.)
- 49b. — J. opt. Soc. Amer. **30**, 309 (1940). (Weißmischungen, Zinkcadmiumsulfid.)
- 50a. — Physic. Rev. (2) **53**, 919 (1938). (Silikatphosphore.)
- 50b. — and SEITZ: J. appl. Physic. **10**, 479 (1939). (Zusammenfassung.)
- 51a. LEWSCHIN: Acta Physica Polonica **5**, 301 (1936). (Abklingsmessungen; Bericht.)
- 51b. — u. ANTONOW-ROMANOWSKIJ: Physik. Z. Sowjet-Union **5**, 796 (1934). (Abklingen, Sulfidphosphore; hyperbolische Zeitabhängigkeit.)
- 51c. — u. RICKMAN: C. r. (Doklady) USSR. **20**, 445 (1938). (Abklingen, CaO · Sm.)
52. LORENZ: Z. Physik **46**, 558 (1928). (Absorption, KCl · Tl; Temperaturabhängigkeit.)
53. MARDEN and MEISTER: Trans. Illum. Engng. Soc. **34**, 503 (1939). (Fremdmetalle.)
54. MARTIN and HEADRICK: J. appl. Physic. **10**, 116 (1939). (Sättigungserscheinungen, Elektronenstrahlanregung.)
55. MEYEREN, v.: Z. Physik **61**, 321 (1930). (Emission, Tl-aktivierte Alkalihal.)
- 56a. MÖGLICH u. ROMPE: Verh. dtsch. physik. Ges. **20**, 151 (1939). (Elektronenstruktur der Isolatoren; Theorie.)
- 56b. — — Z. Physik **115**, 757 (1940); **117**, 119 (1940). (Elektronenstruktur der Isolatoren; Theorie.)
- 56c. — — Physik. Z. **41**, 236 (1940). (Elektronenstruktur der Isolatoren; Theorie.)
- 56d. — — Naturwiss. **29**, 105 (1941).
57. — — Physik. Z. **41**, 552 (1940). (Anregung durch Korpuskularstrahlen.)
58. — u. SCHÖN: Naturwiss. **26**, 199 (1938). („Energiewanderung.“)
59. MAUE: Z. Physik **94**, 717 (1935). („Oberflächenwellen.“)
60. MULDER: J. Franklin Inst. **225**, 527 (1938). (Abklingen, CaS.)
- 61a. MUTO: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **28**, 171 (1935). (Quantenmechanische Theorie.)
- 61b. — Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **32**, 704 (1937). (Quantenmechanische Theorie.)
62. NELSON: J. appl. Physic. **9**, 592 (1938). (Potentialmessung, Phosphorschicht.)
63. — JOHNSON and NOTTINGHAM: J. appl. Physic. **10**, 335 (1939). (Abklingen bei Elektronenstrahlanregung, Sulfid- und Silikatphosphore.)

<sup>1</sup> Enthält u. a. eine Zusammenfassung der in Physica **6**, 369, 764 u. 779 (1939) und **7**, 92 (1940) erschienenen Arbeiten.

- 64a. NOTTINGHAM: J. appl. Physic. 8, 762 (1937). (Elektronenstrahlanregung.)
- 64b. — J. appl. Physic. 10, 73 (1939). (Elektronenstrahlanregung.)
65. PARFIANOVITSCH: J. exper. theor. Physik USSR. 9, 163 (1939). (Abklingen, NaCl · Ni.)
66. RAMBERG and MORTON: Physic. Rev. (2) 55, 409 (1939). (Sättigungskurve bei Elektronenstrahlanregung.)
67. RANDALL and WILKINS: Nature 143, 978 (1939). (Phosphoreszenz und Photoleitfähigkeit.)
- 68a. — Nature 142, 113 (1938). (Reinstoff-Lumineszenz.)
- 68b. — Trans. Faraday Soc. 35, 1 (1939). (Übersicht, exp. Material.)
- 68c. — Proc. roy. Soc. Lond. A 170, 272 (1939). (Mn-haltige Stoffe.)
69. — Proc. physic. Soc. Lond. 49, 46 (1937). (Temperaturabhängigkeit.)
70. REIMANN: Nature 140, 501 (1937). (Photoleitfähigkeit, ZnS.)
- 71a. RIEHL u. WOLF: Ann. Physik (5) 11, 103 (1931). (Anregung und Zerstörung von ZnS · Cu durch  $\alpha$ -Strahlen.)
- 71b. — — Ann. Physik (5) 17, 581 (1933). (Anregung und Zerstörung von ZnS · Cu durch  $\alpha$ -Strahlen.)
72. — u. ORTMANN: Z. physik. Chem. (A) 188, 109 (1941). (Diffusion im ZnS.)
- 73a. — Ann. Physik (5) 29, 636 (1937). (Leuchtmechanismus, ZnS, CaWO<sub>4</sub>; Gitterbau.)
- 73b. — Z. angew. Chem. 51, 300 (1938). (Kristallchem. Aufbau, ZnS.)
- 73c. — Trans. Faraday Soc. 35, 135 (1939). (Zinksulfid, Zusammenfass.)
74. — u. ORTMANN: Ann. Physik (5) 29, 556 (1937). („Druckzerstörung“, Abklingen, ZnS.)
75. — u. SCHÖN: Z. Physik 114, 682 (1939). (Leuchtmechanismus.)
76. — Z. techn. Physik 20, 152 (1939). (Quantenausbeute, „RIEHL-Effekt“.)
- 77a. — Ann. Physik (5) 17, 587 (1933). (Temperaturabhängigkeit, ZnS.)
- 77b. — Ann. Physik (5) 24, 536 (1935). (Phosphoreszenz, spontane Abn.)
78. ROTHSCHILD: Z. Physik 108, 24 (1938). (Zink- u. Zinkkadmiumsulfide; Emission.)
- 79a. RÜTTENAUER: Physik. Z. 37, 810 (1936). (Anregung in der Neonentladung.)
- 79b. — Z. techn. Physik 19, 148 (1938). (Zinksilikat; Ausbeute in der Gasentladung.)
80. SADDY: C. r. Acad. Sci. Paris 209, 93 (1939). (Ausleuchtung, ZnS.)
81. SALOW: Z. techn. Physik 21, 8 (1940). (Isolator, Sekundäremission.)
82. SCHELLENBERG: Ann. Physik (5) 11, 94 (1931). (UV-Emission, CaS, CaO.)
83. SCHERER u. RÜBSAAT: Arch. Elektrotechn. 31, 821 (1937). (Elektronenanregung.)
- 84a. SCHLEEDE u. GRUHL: Z. Elektrochem. 29, 411 (1923). (Gelbes, rotes Zinksilikat.)
- 84b. — RICHTER u. SCHMIDT: Z. anorg. u. allg. Chem. 223, 43 (1935). (ZnO.)
- 84c. — u. HERTER: Z. Elektrochem. 29, 411 (1923). (Schwärzung, ZnS.)
- 85a. — Angew. Chem. 50, 908 (1937). (Zusammenfassende Berichte.)
- 85b. — Angew. Chem. 53, 378 (1940). (Zusammenfassende Berichte.)
86. — u. BARTELS: Physik. Z. 39, 936 (1938). (Anklingen, Abklingen.)
87. — — Telefunken-Hausmitt. 20, 100 (1939). (Fernsehschirme; Bericht.)
88. SCHILLING: Diss. Hannover 1938. (Abklingen technischer Leuchtstoffe.)
- 89a. SCHNABEL: Arch. Elektrotechn. 28, 789 (1934). (Kathodenstrahlanregung.)
- 89b. — Arch. Elektrotechn. 30, 461 (1936). (Kathodenstrahlanregung.)

- 90a. SCHÖN: Verh. deutsch. physik. Ges. **18**, 8 (1937). (Ne-Anregg., Ausbeute.)  
 90b. — Physik. Z. **39**, 940 (1938). („Modell“.)  
 90c. — Naturwiss. **27**, 432 (1939). („Metastabile“ Anlagerungsstellen.)  
 91. SEITZ et JOHNSON: J. appl. Physic. **8**, 84, 186, 264 (1937). (Quantentheoretische Behandlung des festen Zustands.)  
 92a. — J. chem. Physics **6**, 150 (1938). (Alkalihalogenide, KCl · Tl; Theorie.)  
 92b. — J. chem. Physics **6**, 454 (1938). (Zinksulfid; Theorie.)  
 93. SERVIGNE: C. r. Acad. Sci. Paris **203**, 1247 (1936). (CaWO<sub>4</sub> · Sm.)  
 94. SHOCKLEY: Physic. Rev. (2) **56**, 317 (1939). (Oberflächenterme.)  
 95a. SMEKAL: Z. Physik **101**, 661 (1936). (Energiebänder.)  
 95b. — Phys. i. regelm. Ber. **8**, 127 (1940). (Elektrophysik der Festkörper, Bericht.)  
 96. STRECK: Ann. Physik (5) **34**, 96 (1939); **35**, 59 (1939). (Zerstörung, ZnS · Cu.)  
 97a. TIEDE u. SCHLEEDE: Ber. deutsch. chem. Ges. **53**, 1721 (1920). (ZnS.)  
 97b. — u. RICHTER: Ber. deutsch. chem. Ges. **55**, 69 (1922). (MgS.)  
 97c. — u. TOMASCHEK: Z. anorg. u. allg. Chem. **147**, 111 (1925). (BN · C.)  
 97d. — u. REINECKE: Ber. deutsch. chem. Ges. **59**, 660 (1926). (Na<sub>2</sub>S.)  
 97e. — u. THIMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. **59**, 1706 (1926). (SiS<sub>2</sub> · C.)  
 97f. — — u. SENNE: Ber. deutsch. chem. Ges. **61**, 1572 (1928). (AlN · Si.)  
 97g. — u. GOLDSCHMIDT: Ber. deutsch. chem. Ges. **62**, 758 (1929). (BeS · Sb, Bi.)  
 97h. — u. PIWONKA: Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 2251 (1931). (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.)  
 97i. — u. VILLAIN: Ber. deutsch. chem. Ges. **73**, 274 (1940). (Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> · Mn.)  
 98. — u. WEISS: Ber. deutsch. chem. Ges. **65**, 364 (1932). (Diffusionsversuche, ZnS · Cu, MgS · Sb.)  
 99a. TOMASCHEK: Über den Phosphoreszenzvorgang. Berlin: Elsner 1929. (Deutungsversuch.) Sitzgsber. Ges. Naturwiss. Marburg **63**, 119.  
 99b. — Z. Elektrochem. **36**, 737 (1930). (Seltene Erden als Aktivatoren.)  
 99c. — Acta Physica Polonica **5**, 393 (1936). (Zusammenfass. Bericht.)  
 100. WAWILOW: Physik. Z. Sowjet-Union **5**, 369 (1934). (Spontane und Rekombinationsstrahlung.)  
 101. WEISS: Diss. Berlin 1932. („Feinbau.“)  
 102. WESCH: Ann. Physik (5) **40**, 249 (1941). (D.K. Effekt.)  
 103. — Ann. Physik (5) **12**, 743 (1932). (Röntgenanregung; Lichtsumme.)  
 104. — Ann. Physik (5) **12**, 730 (1932). (Verfärbung durch Licht.)  
 105. WIEDEMANN u. SCHMIDT: Ann. Physik **56**, 208 (1895). (Sulfate.)  
 106. WILDE: Z. Physik **15**, 381 (1923). (D.K. Effekt, Temperaturabhängigkeit.)  
 107. YASTREBOV: C. r. (Doklady) USSR. **28**, 697 (1940). (Lichtsumme, CaS; Temperaturabhängigkeit.)

Siehe ferner über technische Lichterzeugung mit Leuchtstoffen:

108. CLAUDE: C. r. Acad. Sci. Paris **207**, 1206 (1938).  
 109. JENKINS and BOWTELL: Trans. Faraday Soc. **35**, 155 (1939).  
 110. KREFFT u. LARCHÉ: Licht **8**, 133 (1938).  
 111. KRUTHOF: Philips techn. Rdsch. **6**, 15 (1941).  
 112. MARDEN, BEESE and MEISTER: Trans. Illum. Engng. Soc. **34**, 55 (1939).  
 113a. RÜTTENAUER: Licht **7**, 1 (1937).  
 113b. — u. BLUM: Licht **8**, 167 (1938).  
 113c. — Z. techn. Physik **19**, 359 (1938).  
 113d. — Licht **11**, 4 (1941).  
 114. SCHOUSTRA u. ZECHER: Philips techn. Rdsch. **4**, 353 (1939).  
 115. SERVIGNE: J. Physique et Radium **10**, 37 (1939).  
 116. THAYER and BARNES: J. opt. Soc. Amer. **29**, 131 (1939).

# Strukturerforschung fester und flüssiger Körper mit Hilfe der Linienfluoreszenzspektren.

Von R. TOMASCHEK, München.

Mit 36 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung . . . . .	268
II. Die Spektren in festen Körpern und die Methodik des Linienfluoreszenzverfahrens . . . . .	270
III. Änderung der Spektren durch die Umgebung . . . . .	275
a) Einfluß auf die Linienlage . . . . .	276
b) Einfluß auf die Linienaufspaltung . . . . .	279
$\alpha$ ) Elektronenterme . . . . .	279
$\beta$ ) Gitterschwingungen . . . . .	280
c) Einfluß auf die relative Intensität der Linien . . . . .	282
IV. Theorie der Beeinflussung der Spektren durch das Kristallfeld .	284
a) Allgemeines . . . . .	284
b) Anzahl und Vielfachheit der Terme . . . . .	284
c) Betrag der Termverschiebung und Aufspaltung . . . . .	287
d) Folgerungen für die Methodik des Linienfluoreszenzverfahrens	288
V. Beispiele der Strukturerforschung und Probleme des Innenbaus	288
a) Das Problem der Glasstruktur . . . . .	289
b) Probleme der Leuchtzentren . . . . .	294
$\alpha$ ) Leuchtzentren in Gläsern . . . . .	294
$\beta$ ) Verdrängung in Phosphoreszenzzentren . . . . .	294
c) Anlagerungsprobleme in Mischkristallen . . . . .	295
d) Probleme des Innenbaus . . . . .	298
e) Struktur der Lösungen . . . . .	299
f) Einheitlichkeit der Körper . . . . .	300
VI. Zusammenfassung . . . . .	301
Literaturverzeichnis . . . . .	301

## I. Einleitung.

Das Ziel der Strukturforschung ist, die gegenseitige Lage und Wechselwirkung der Atome der Körper festzustellen und daraus die strukturbedingten Eigenschaften der Körper abzuleiten, um zu einem Verständnis und damit zu einer Beherrschung, z. B. der makroskopischen, mechanischen oder elektrischen Eigenschaften oder etwa der chemischen Wirkung (Katalysatoren) oder von Oberflächenerscheinungen (Schmierung, Adsorption u. ä.) zu kommen.

Ein mächtiges Hilfsmittel zur Erlangung dieser Erkenntnisse ist die Röntgenstrahlung. Es ist möglich gewesen, mit ihrer Hilfe die periodische Anordnung in einer Unzahl von Stoffen zu erkennen, und zwar nicht nur in kristallischen, sondern auch in solchen, deren Periodizitäten anderer Art sind, wie etwa die der Faserstruktur oder in Flüssigkeiten. Die Voraussetzung zur Anwendbarkeit dieser Methode kennzeichnet aber auch ihre Grenzen. Es ist zur Erzielung genügend auswertbarer Ergebnisse eine Periodizität innerhalb der Körper über größere Bereiche notwendig, die allerdings im Vergleich zu den makroskopischen Abmessungen noch außerordentlich klein sind. Nun weisen aber sehr viele Erfahrungen, die man im Lauf der Zeit insbesondere über die Reaktionsfähigkeit und den Energieinhalt der Körper gemacht hat (1), darauf hin, daß die periodische Regelmäßigkeit selbst kristallischer Stoffe durchaus nicht stets über größere Bereiche sich erstreckt, sondern daß der wirkliche Aufbau eines Kristalls in Gebieten, die kleiner sind, als daß man ihre Struktur immer mit Röntgenstrahlen erfassen könnte, wesentliche Abweichungen zeigt. In Abschnitt Vd wird sich erweisen, daß dieser *Innenbau*, wie ich diese Erscheinung nennen möchte, durchaus gesetzmäßigen Charakter haben kann. Es ist dies eine von der sogenannten *Realstruktur* verschiedene Besonderheit im Aufbau der festen Stoffe. Man weiß ja schon lange, daß wir uns einen wirklichen Kristall nicht als eine regelmäßige, periodische Folge von Atomen vorstellen dürfen. Ein solcher ist vielmehr aus einer Unzahl von in sich zusammenhängenden Gebieten aufgebaut, wobei man entweder mit SMEKAL diese Gebiete als Blöcke in sich regelmäßigen Aufbaus auffaßt, die gegeneinander mehr oder weniger unregelmäßig gelagert und durch Zwischengebiete verbunden sind, oder aber man sich die Unregelmäßigkeiten in mehr verschwimmender Art im Gitter denkt. Außer dieser Block- oder Mikrostruktur des Kristalls, die sich immerhin über Atomgruppen von einigen Millionen Atomen erstreckt und die zum Teil röntgenographisch noch faßbar ist (2), scheint jedoch innerhalb dieser Gebiete in sehr vielen Fällen noch eine mehr oder weniger gesetzmäßige Besonderheit des *Innenbaus* zu existieren. Diese offenbar auf den Bereich weniger Atome sich erstreckende Andersartigkeit scheint nun wesentlich für viele Erscheinungen der chemischen Reaktionsfähigkeit, der elektrischen Leitfähigkeit insbesondere in Halbleitern und der Phosphoreszenzfähigkeit zu sein, die sich aus dem Röntgenbild nicht mehr ableiten lassen. So ist es ja eine oft gemachte Erfahrung, daß die *Vorgeschichte* eines kristallinen Körpers, obwohl nach dem Röntgenbild der normale Aufbau vorliegt, ganz wesentlich für die obengenannten Eigenschaften sein kann. Es ist daher jede Methode zu begrüßen, die es ermöglicht, in dieses Gebiet einen Vorstoß zu machen. Eine solche Methode ist das *Linienfluoreszenzverfahren*, dessen Grundlagen und Anwendungsgebiete im folgenden geschildert werden sollen. Es beruht darauf, daß die Beeinflussung scharfer Linienspektren in Emission und gegebenenfalls auch

in Absorption in festen und flüssigen Körpern beobachtet wird, indem leuchtfähige reine Salze oder in die zu untersuchenden Stoffe als Sonden eingebaute leuchtfähige Prüfatome verwendet werden. Wenn es gelingt, diese Beeinflussungen quantitativ zu erfassen (daß und wie dies möglich ist, wird im folgenden gezeigt), so kann mit Hilfe dieser Spektren die Stärke und Symmetrie der auf das leuchtende Atom wirkenden Felder und damit das Problem der Struktur der festen (und flüssigen) Körper in räumlichen Gebieten von unter Umständen nur geringe Zahlen von Atomen umfassender Ausdehnung in Angriff genommen werden. Damit wird auch die Untersuchung solcher Gebiete möglich, die für den *Innenbau* und damit für die daran geknüpften obenerwähnten Erscheinungen charakteristisch sind. Die *Grenzen des Verfahrens* sind durch folgendes gegeben: Es ist dort anwendbar, wo sich solche Spektren erzielen lassen, d. h. in nicht zu stark absorbierenden Körpern<sup>1</sup>. Daß man hierbei ein Emissionsverfahren benutzt, hat im wesentlichen zwei Gründe. Erstens tritt die Emission schon bei außerordentlich geringen Mengen an Prüfatomen auf (0,01 bis 1%), wo die Absorption noch nicht oder nicht leicht nachweisbar ist und zweitens zeigen die Emissionsspektren größere Mannigfaltigkeit, was die quantitative Beherrschung erleichtert.

## II. Die Spektren in festen Körpern<sup>2</sup> und die Methodik des Linienfluoreszenzverfahrens.

Wie bei den Gasen sind in festen Körpern für die chemische Zusammensetzung typische Spektren in Absorption und Emission festzustellen.

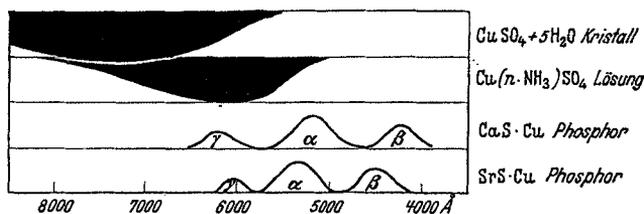


Abb. 1. Absorptions- und Emissionsspektren des Cu bei verschiedener Bindung.

Sie unterscheiden sich allerdings in zweifacher Hinsicht von der bei den Gasen meist gewohnten Einfachheit. In vielen Fällen bestehen sie nicht aus Linien oder Linienhaufen (Banden), sondern sind meist verwaschene Absorptionsgebiete, die, wenn sie auch einem bestimmten Atom, z. B. Cu oder Mn zugeordnet werden können, doch mit der chemischen Zusammensetzung der betreffenden Atomverbindung in Spektrallage und Aufbau sehr stark veränderlich sind (Abb. 1). Der Grund für beide

<sup>1</sup> Vielleicht ist es mit Hilfe der Röntgenstrahlen möglich, das Prinzip auch auf undurchsichtige Körper, z. B. Metalle, zu erweitern [Ansätze in dieser Richtung siehe (3)].

<sup>2</sup> In Bd. 18, S. 78—98, dieser Sammlung hat G. Joos einen Bericht über dieses Gebiet gegeben, so daß im folgenden nur eine kurze Übersicht notwendig ist.

Erscheinungen ist der gleiche, es ist die starke Wechselwirkung der benachbarten Atome, die sowohl Verbreiterung als auch Verschiebung hervorruft. Diese Wechselwirkung ist in vielen Fällen so stark, daß die äußeren Elektronen (wie im Grenzfall des Metalls vollständig) mehr oder weniger im Kristallverband aufgehen. Es liegen Hunderte von Arbeiten vor, die die Verschiebungen und Veränderungen der Banden unter der Einwirkung verschiedener Bindungsverhältnisse feststellen, aber infolge der Verwaschenheit der Banden und der Unkenntnis ihres genauen Zustandekommens, d. h. der genauen Energiezustände des Atoms bzw. der Atom-Gitterkomplexe, die ihnen entsprechen, sind wesentliche Erkenntnisse auf diesem Weg nicht erzielbar gewesen.

Es sind jedoch in einigen Fällen auch scharfe Spektren beobachtet, und zwar stets bei solchen Elementen, die als sog. „Übergangselemente“ unvollständige Elektronenschalen aufweisen. Soweit eine Zuordnung solcher Linien zu bestimmten Atomzuständen gelungen ist [z. B. beim

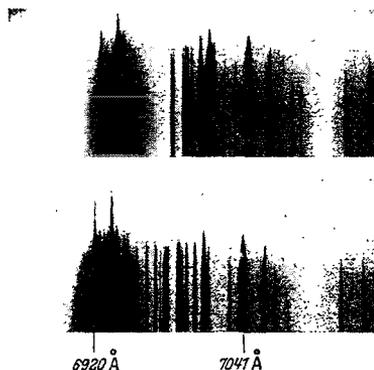


Abb. 2. Scharfer Teil des Emissionsspektrums von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}$  (Rubin) bei  $20^\circ$  abs. (oben) und  $78^\circ$  abs. (unten) (15).

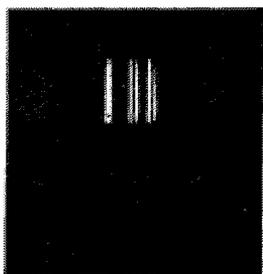


Abb. 3 a.

6547 Å 6500 Å

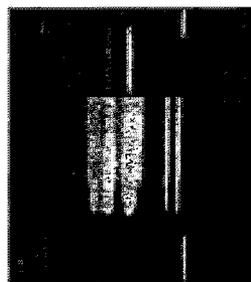


Abb. 3 b.

7082 Å 6907 Å Hg

Abb. 3 a und b. Aus dem Fluoreszenzspektrum von  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei  $-130^\circ\text{C}$ . Übergang nach  $J=3$  und  $J=4$  des Grundterms. Im rechten Bild oben und unten Quecksilberlinien des Vergleichsspektrums als Beispiel der Schärfe der Spektren (5).

Chrom durch DEUTSCHBEIN (4), bei den S.E. durch TOMASCHEK und Mitarbeiter (5)] hat sich ergeben, daß es sich um Energieänderungen des Atoms besonderer Art handelt, nämlich um Übergänge ohne Änderung der Hauptquantenzahl, in besonderen Fällen nur um Umkehrungen der Spinrichtung eines Elektrons, wie besonders deutlich die Beobachtungen von GOBRECHT (6) am Ytterbium zeigen, die durch Beobachtungen von CHATTERJEE (7) am Erbium in Emission ergänzt werden. Derartige

Übergänge finden in Gasen im allgemeinen nicht statt, ihr Auftreten in verhältnismäßiger Stärke (Oszillatorenstärke  $10^{-6}$  bis  $10^{-9}$ ) wird durch die starken Kraftfelder im Innern der festen und flüssigen Körper erzwungen. Die Schärfe dieser Linien tritt besonders bei sehr tiefen

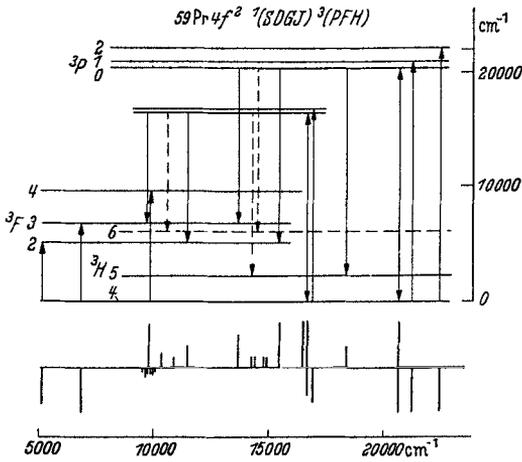


Abb. 4. Termschema des Praseodym<sup>+++</sup>. Darunter Hauptlinien des Fluoreszenzspektrums (nach oben) und der Absorption (nach unten).

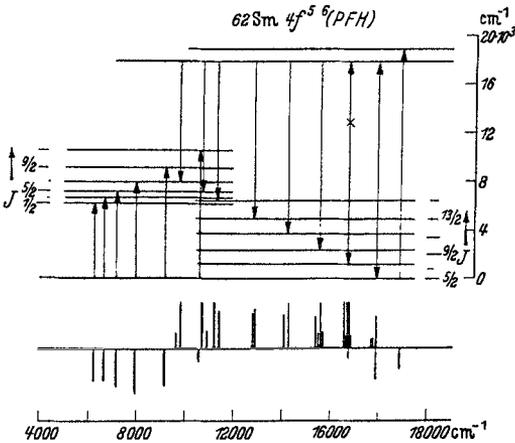


Abb. 5. Termschema des Samarium<sup>+++</sup>. Der mit  $\times$  bezeichnete Übergang ist in Absorption stark temperaturabhängig.

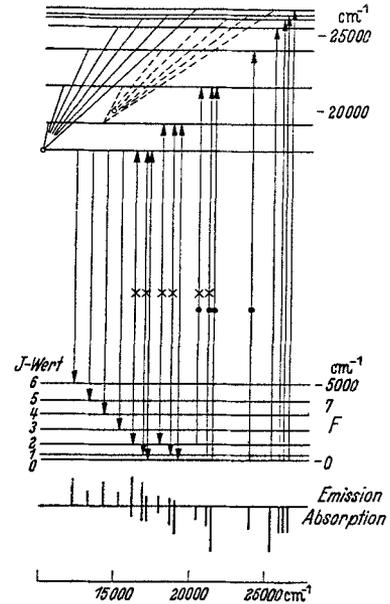


Abb. 6. Termschema des Europium<sup>+++</sup>. Darunter Hauptlinien des Fluoreszenz- und Absorptionsspektrums. Die mit  $\times$  bezeichneten Übergänge sind in Absorption stark temperaturabhängig. Die mit  $\bullet$  bezeichneten Übergänge treten bei Phosphoren (z. B.  $\text{CaO} \cdot \text{Eu}$ ) auch in Emission auf. Querverbindungen: Energieübergänge bei der Fluoreszenzzerregung.

Temperaturen hervor und sie erreicht für einige der Linien die Schärfe der Linien leuchtender Gase (Abb. 2 und 3).

Es ist gelungen, für eine Anzahl von 3-wertigen Ionen der Seltenen Erden die in ihren Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und Absorptionsspektren auftretenden Linien als Energieübergänge zwischen bestimmten

Energienstufen dieser Ionen zu deuten.

Die Abb. 4, 5, 6 zeigen einige durch derartige Zuordnungen gewonnene Termschemata der Linien für die folgenden Betrachtungen wichtiger Seltener Erden.

Es handelt sich demnach um Elektronenübergänge *innerhalb* der 4*f*-Schale. Die möglichen Terme für äquivalente *f*-Elektronen sind von GIBBS, WILBER und WHITE (8) berechnet worden. Nach der HUNDSchen Regel liegen jeweils die Terme größter Multiplizität und von diesen wieder der Term mit größtem *L* (Bahnimpuls) am tiefsten; dieser ist also der Grundterm. Die Gesamtaufspaltung, das ist der Abstand  $\Delta\nu$  der äußersten Komponenten voneinander, läßt sich (9) für ein Multipllett aus äquivalenten Elektronen, also bei normaler Kopplung und geringer Wechselwirkung zwischen Spin und Bahnimpuls, ausrechnen. Für die Terme größter Multiplizität ergibt sich<sup>1</sup>

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2(2L+1)(Z-\sigma)^4}{(2l+1) \cdot n^3 l \cdot (l+1)}$$

Die Anwendung dieser quantitativen Überlegungen auf die Fluoreszenzspektren

hat sich durchweg sehr gut bewährt. Es ist umgekehrt möglich, aus den Spektren die Abschirmungskonstante  $\sigma$  zu berechnen, was GOBRECHT (10) vorgenommen hat (Abb. 7). Es läßt sich aber in einfachen Fällen auch die gegenseitige Lage der verschiedenen möglichen Terme berechnen, wie es z. B. beim Praseodym von LANGE (11) in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung durchgeführt wurde (Abb. 8). Diese Übereinstimmung zeigt auch, daß bei den Seltenen Erden die Beeinflussung durch die Kristallfelder infolge der starken Abschirmung der inneren Felder des Atoms nur gering ist, was eine für die weitere quantitative Betrachtung wesentliche Voraussetzung bildet. Diese Voraussetzung ist bei den anderen Übergangselementen im allgemeinen nicht erfüllt, so daß diese (z. B. Chrom) für vorliegende Zwecke noch nicht verwendet werden können.

Nicht alle beobachteten Linien verdanken aber reinen Elektronenübergängen ihren Ursprung; es können auch Kopplungen mit verschiedenen Schwingungen, sei es vorhandener Atomkomplexe [z. B. der Grundmaterialmoleküle [TOMASCHKE (12)]] oder innerhalb der Molekulargruppen [JOOS und EWALD (13)],

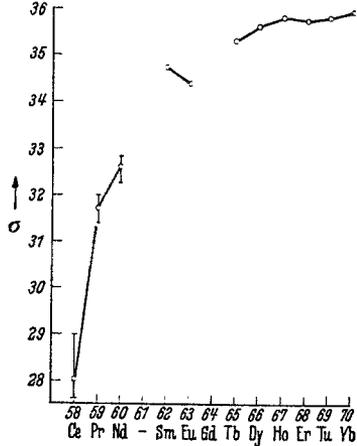


Abb. 7. Abschirmungszahlen für die 4*f*-Elektronen auf Grund der Absorptions- und Fluoreszenzspektren.

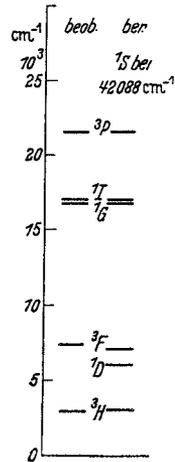


Abb. 8. Vergleich der berechneten der berechneten Terme des Praseodyms mit den beobachteten.

<sup>1</sup> Es bedeuten: *R* RYDBERG-Konstante, *Z* Kernladungszahl, *L* Quantenzahl des resultierenden Bahnmoments, *n*, *l* Haupt-, Nebenquantenzahl,  $\alpha$  SOMMERFELDSche Feinstrukturkonstante,  $\sigma$  Abschirmungskonstante.

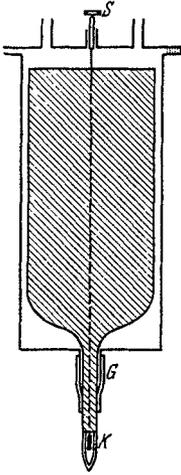


Abb. 9. Vakuummantelgefäß zur Untersuchung der Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen.  
K Kristall,  
G Gummischlauch.

sei es mit denen des Gitters (s. Abschnitt III b  $\beta$ ) vorkommen. Diese Linien zeigen stets eine gewisse, durch die Art ihrer Entstehung verständliche Unschärfe.

Die Emissions- und Absorptionsspektren können nun sowohl in reinen Salzen der betreffenden S.E.-Atome auftreten, als auch nach Einbettung von Spuren der S.E.-Atome (Prüfatome) in durchsichtige Körper. Im letzteren Fall treten bei sehr kleinen Konzentrationen des Prüfatoms die Absorptionsspektren ganz zurück, während ihre Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei geeigneter Erregung noch große Helligkeit haben können. Auch sind durch Einbettung in farblose Grundstoffe noch Atome leuchtfähig, die in ihren reinen Salzen diese Eigenschaft nicht zeigen (z. B. Nd, Pr, Er). Die Einbettung erfolgt entweder durch Mischkristallbildung aus Lösungen oder durch Diffusion beim Erwärmen bzw. Glühen, wobei Platzwechselreaktionen schon bei auffallend tiefen Temperaturen eintreten können [TIEDE und WEISS (14)].

Die Erregung des Leuchtens erfolgt entweder durch Licht oder durch Elektronen.

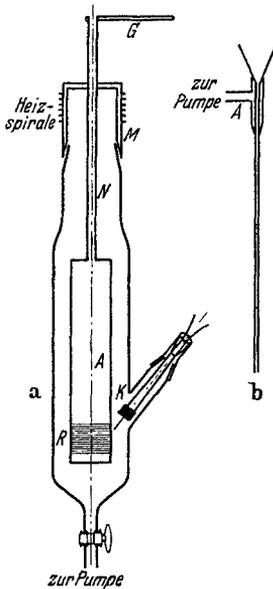


Abb. 10 a und b. a Röhre zur Kathodenstrahlerregung von Phosphoren bei tiefen Temperaturen.  
b Trichter zum Einfüllen der flüssigen Luft.

Bei Lichterregung verwendet man zweckmäßig eine Bogenlampe mit verkupferten Beck-Kohlen. Die rote und infrarote Strahlung wird durch ein  $\text{CuSO}_4$ -Filter, die sichtbare Strahlung durch geeignete Farbfilter von Schott u. Gen. (meist UG2 oder BG3) absorbiert. Liegen die Anregungsgebiete weiter im Ultraviolett, so müssen die Kondenseroptik und die Filterküvette aus Quarz bestehen. Zur Untersuchung bei tiefen Temperaturen bringt man die Substanzen in ein mit flüssiger Luft oder besser mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß mit unversilberter Spitze (unter Umständen aus Quarzglas). Eine Anordnung nach DEUTSCHBEIN (15), die auch die Untersuchung bei einer Temperatur von  $-260^\circ\text{C}$  gestattet, zeigt Abb. 9.

Zur Anregung mit Elektronen hat sich die in Abb. 10 dargestellte Kathodenstrahlröhre (4) sehr gut bewährt, die auch eine Untersuchung bei tiefen Temperaturen (bis  $-260^\circ\text{C}$ ) gestattet. Die zu untersuchenden Substanzen werden nebeneinander in die Rillen  $R$  der drehbaren

Anode  $A$  aus Kupferrohr verrieben. In die Anode kann flüssige Luft oder eine andere Kühlflüssigkeit durch das Neusilberrohr  $N$  eingefüllt werden,

das eine zu starke Abkühlung des Anodenschliffes  $M$  verhindert. Der Schliff selbst kann durch eine Heizspirale auf Zimmertemperatur gehalten werden.  $K$  ist eine Oxydkathode.

### III. Änderung der Spektren durch die Umgebung.

Die Spektren der S.E. in festen Körpern sind gemäß vorstehender Überlegungen als Multiplettspektren aufzufassen, wobei aber infolge

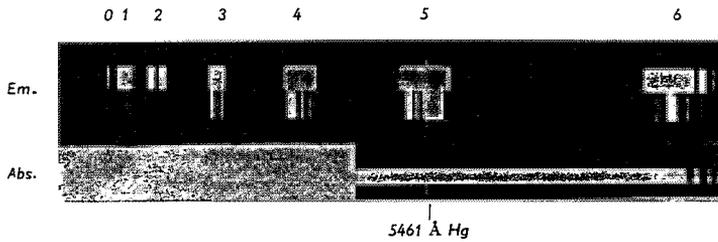


Abb. 11. Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von  $Tb_2(SO_4)_4 \cdot 8H_2O$  bei  $-180^\circ C$ . Die Zahlen bedeuten die inneren Quantenzahlen des Grundterms.

der hohen Ordnungszahl die Weite der Multipletts oft über einen Spektralbereich von mehreren Tausend  $\text{\AA}$  sich erstreckt. Die Spektren zeigen jedoch an Stelle einfacher Linien an den Orten der Teillinien (Komponenten) eines Multipletts ganze Gruppen von Linien, die sich um diese

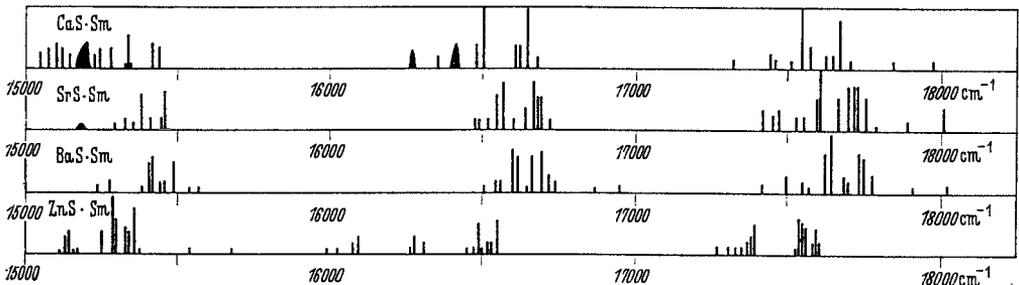


Abb. 12. Fluoreszenzspektrum des Samariums in CaS, SrS, BaS und ZnS bei  $-180^\circ C$ .

Orte im Spektrum gruppieren (Teilgruppen) (Abb. 11 und 12). Es ist in vielen Fällen noch nicht gelungen, die ganze Mannigfaltigkeit dieser Linien zu verstehen. Der Grund liegt offenbar darin, daß durch den Einfluß der elektrischen Felder der benachbarten Atome eine *Linienverschiebung* und eine *Linienvermehrung* erfolgt. Letztere beruht einerseits auf einem Starkeffekt, also einer Aufspaltung der Energiezustände, andererseits, wie schon oben erwähnt, auf Kopplungen mit mechanischen Schwingungen. Im folgenden werden von letzteren, als für die Struktur charakteristisch, nur die Kopplungen mit den *Gitterschwingungen* betrachtet<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Die Behandlung der Kopplung mit Schwingungen der Molekülreste im Gitter ist zum Teil bereits im Aufsatz Joos s. S. 270 erfolgt.

In diesem Abschnitt sollen zunächst die qualitativen Verhältnisse dargestellt und damit ein allgemeiner Überblick über die Erscheinungen gegeben werden, sowie diejenigen Schlüsse über die Struktur der festen Körper gezogen werden, die sich aus der Kopplung mit Gitterschwingungen ergeben. In Abschnitt IV wird die Theorie der Beeinflussung durch die elektrischen Felder des Kristallgitters, soweit sie heute ausgebaut ist und an der Erfahrung sich bewährt hat, behandelt. Daran anschließend zeigt Abschnitt V die Anwendung der Linienfluoreszenzmethode am Beispiel der Europiumspektren durch deren Benutzung zur Klärung und Aufdeckung verschiedener Probleme.

a) **Einfluß auf die Linienlage.** Wie schon die Abb. 12 zeigt, findet beim Übergang von einem Grundmaterial zum anderen neben den Änderungen der Teilgruppen als solchen eine Gesamtverschiebung der Teilgruppen statt. Die Gesetzmäßigkeit dieser Verschiebungen wird besonders deutlich an den in Abb. 13 dargestellten Spektren der Hauptlinien zweier bestimmter Teilgruppen des Samariums (5). In den Spalten  $a$  und  $A-X$  sind der Gitterabstand und der Abstand zwischen elektropositivem und elektronegativem Bestandteil des Gitters in  $\text{Å}$  angegeben.

Vergleicht man z. B. die in gleicher Weise (regulär) kristallisierenden Sulfide, so ist der Übergang von  $\text{Ca-Sr-Ba}$  mit einer Verschiebung der Fluoreszenzspektren nach kürzeren Wellen verbunden. Das gleiche gilt innerhalb der Erdalkalioxyde. Ebenso zeigt der Übergang von  $\text{CaO}$  nach  $\text{CaS}$  (die wegen des gleichen Systems ebenfalls vergleichbar sind) eine Verschiebung nach kürzeren Wellen. Es zeigt sich also, wenn man die Gitterabstände bzw. Ionenradien vergleicht, daß mit wachsender Stärke der elektrischen Felder die Spektren nach längeren Wellen verschoben werden<sup>1</sup>. Dies ist verständlich, denn die Terme des angeregten Zustandes unterliegen im allgemeinen einer schwächeren Abschirmung, erfahren also eine stärkere Beeinflussung als die des Grundzustandes.

Besonders deutlich wird dies, wenn man zwei Kristalle miteinander vergleicht, die gleiche Kristallstruktur und gleiche Größe der Bausteine, aber verschiedene Ladung der letzteren besitzen. Dies ist in Abb. 13 z. B. bei  $\text{CaF}_2$  und  $\text{CeO}_2$  der Fall. Man erkennt die Verschiebung nach längeren Wellen von  $\text{CaF}_2$  zu  $\text{CeO}_2$ , entsprechend der Verstärkung der Felder durch die verdoppelte Ladung der Ionen im  $\text{CeO}_2$ . Ganz analoges Verhalten zeigt der Vergleich des Samariumspektrums beim Übergang von  $\text{MgF}_2$  zu  $\text{TiO}_2$ . Das gleiche ergibt sich, wie zum Teil aus weiter folgenden Beispielen ersichtlich, auch für die anderen bis jetzt untersuchten S.E. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß beim Übergang zu anderen Symmetrieverhältnissen die Liniengruppen nicht unverändert

<sup>1</sup> Ähnliches ist bei der Feinstruktur der  $K$ -Absorptionsgrenzen der Röntgenspektren beobachtet. So ist auch in diesen Spektren die  $K$ -Grenze des Calciums für  $\text{CaO}$  mit 3057,3 X.E. längerwellig als für  $\text{CaF}_2$  (3056,3 X.E.). Ebenso ist das Verhältnis bei  $\text{CaSO}_4$  (Anhydrid) 3056,5 X.E. und  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit 3056,0 X.E. (5a).

bleiben. Ein besonders einfaches Verhalten zeigen gewisse Linien, die im folgenden als Nulllinien bezeichnet werden, da sie stets einfach bleiben (genauere Definition s. S. 288).

cm <sup>-1</sup>	16000	17000	18000	$\alpha$	A-X	Typ
MgO				4,21	2,10	Natriumsulfid
CaO				4,80	2,38	
SrO				5,15	2,59	
BaO				5,50	2,77	
MgS				5,19	2,52	
CaS				5,63	2,80	
SrS				6,01	3,00	
BaS				6,37	3,18	
ZnS				3,84 5,42	2,35	Bl Wtzt.
BeO				2,63 4,37	1,64	
CaF <sub>2</sub>				5,45	2,36	Fluorit
SrF <sub>2</sub>				5,78	2,50	
BaF <sub>2</sub>				6,19	2,68	
ZrO <sub>2</sub>				5,70	2,27	
CeO <sub>2</sub>				5,40	2,34	
ThO <sub>2</sub>				5,57	2,42	
MgF <sub>2</sub>				4,62 3,08	1,39	Rutil
TiO <sub>2</sub>				4,58 2,35	1,97	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				5,15 ×)	1,84 1,99	Korund
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				5,28 ×)		
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				9,79 +)		C

Abb. 13. Verschiebung der Hauptlinien der kurzwelligen Teilgruppen der Samariumfluoreszenz in verschiedenem Grundmaterial.  $\alpha$  Gitterabstand. A-X Abstand zwischen negativem und positivem Bestandteil. × Elementarrhomboeder R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, + Elementarwürfel R<sub>23</sub>O<sub>28</sub>.

Es folgt aus den Beobachtungen:

Steigende Stärke der elektrischen Felder verschiebt die Nulllinien (bzw. in erster Näherung die Schwerpunkte der Gruppen) des Sm, Eu, Nd nach längeren Wellen. Daraus folgt:

1. Die Lage der Nulllinien ist ein Maß der Stärke der elektrischen Felder und damit der Bindungsfestigkeit<sup>1</sup>. Es wird zweifellos möglich sein, durch

<sup>1</sup> Da die Verschiebung der Linien ein Differenzeffekt aus der Verschiebung des Anfang- und Endtermes zu kleineren Werten bei steigender Beeinflussung des emittierenden Atoms ist, kann unter Umständen auch eine Verschiebung gewisser Linien in entgegengesetzter Richtung als dem obigen Normalfall entspricht, eintreten.

Zurückgehen auf die Ladungsverteilung in solchen Kristallen durch die Spektralverschiebung die Stärke der Felder in den Kristallen mit Hilfe geeigneter Linien *absolut* zu berechnen.

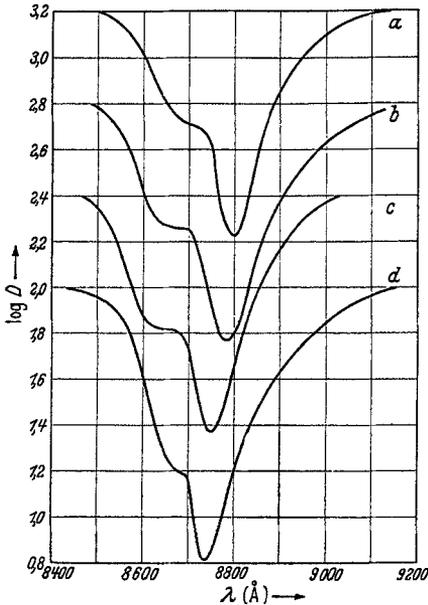


Abb. 14. Verschiebung der langwelligen Neodymiumabsorptionsbande durch verschiedene Glasbildner. a Siliziumglas, b Borsiliziumglas, c Borglas, d Phosphatglas.

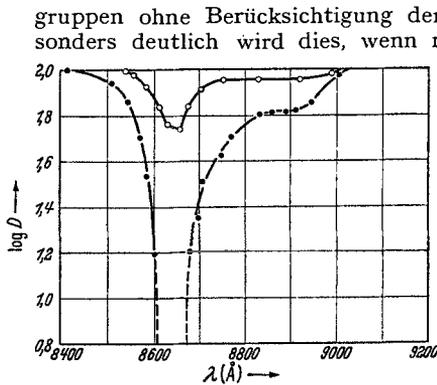


Abb. 15. Langwellige Neodymbande in wässriger Lösung von Nd-Nitrat. Zwei Lösungen verschiedener Konzentration.

Der Übergang zur Lösung gibt aber das in Abb. 15 wiedergegebene Bild, das scheinbar eine Verschiebung der Bande nach kürzeren Wellen zeigt,

<sup>1</sup> Daß als Beispiel eine Absorptionsbande gewählt wird, hat seinen Grund darin, daß diese sehr ausführlich durchgemessen worden ist.

Eine einwandfreie Handhabung dieser Regel erfordert einige Vorsicht, weshalb hier näher darauf eingegangen sei, insbesondere da viele unverständliche Fälle in der Literatur in dieser Weise aufzuklären sein dürften. Eine beobachtbare Teillinie eines Multipletts ist, wie schon oben erwähnt, meist in eine Gruppe aufgespalten. Um exakte Schlüsse zu ziehen, ist es also notwendig, eine solche Linie zu benutzen, die durch elektrische Felder nicht aufgespalten wird. Solche Linien gibt es, wie in Abschnitt IV gezeigt und wie am Beispiel des Europiums in Abschnitt V in der Anwendung dargelegt wird. Hat man eine nicht näher analysierte Teilgruppe, so ist zu berücksichtigen, daß die relative Intensität der einzelnen Komponenten durch die Änderung der Umgebung sehr stark beeinflußt werden kann. In diesem Abschnitt, Absatz c, werden hierfür besondere Beispiele gegeben. Es darf also bei Vergleichen nicht der Helligkeitsschwerpunkt genommen werden, sondern es ist die tatsächliche Lage der Einzellinien der Teilgruppen zu nehmen. Besonders deutlich wird dies, wenn man es mit verwachsenen Banden wie etwa in Gläsern oder Flüssigkeiten zu tun hat.

Ein Beispiel soll dies klar machen (16). Wie in V, a mit Hilfe der Europiumfluoreszenzspektren gezeigt wird, steigt die Bindungsfestigkeit in Gläsern in der Reihe Phosphatglas—Borglas—Siliziumglas. In wässriger Lösung ergeben sich ferner die elektrischen Felder wesentlich stärker als im Glas.

Abb. 14 zeigt nun die Verschiebung der roten Nd-Absorptionsbande<sup>1</sup> durch verschiedene Glasbildner. Die Verschiebung liegt in der normalen Richtung, verstärkte Bindungsfestigkeit verschiebt zu längeren Wellen.

was in Verbindung mit den aus Abb. 14 zu ziehenden Folgerungen auf eine *Abschwächung* der Bindung im Lösungszustand gegenüber dem Glaszustand zu schließen nötigt, im Gegensatz zu dem obenerwähnten, durch Anwendung einer einwandfreien Linie gesicherten Befund. Die genaue Analyse zeigt aber auch hier die Identität beider Ergebnisse. Es ist nämlich ersichtlich die Bande aus zwei Komponenten  $\alpha$  und  $\beta$  zusammengesetzt. Abb. 16 zeigt diese Zerlegung für Si-Glas und wässrige Lösung, wenn man der Einfachheit halber eine annähernd GAUSSsche Form der Einzelkomponente annimmt<sup>1</sup>. Wie die Lage der nun eingezeichneten Maxima der Komponenten zeigt, liegen tatsächlich die Komponenten der Bande in Lösung bei längeren Wellen<sup>2</sup>. Die scheinbare Verschiebung nach kurzen Wellen wird dadurch vorgetäuscht, daß die relative Intensität der beiden Komponenten in Lösung außerordentlich verschieden ist von der im Glaszustand. Derartige Wechsel der Intensität (teilweise in noch stärkerem Maße als hier beobachtet) treten aber oft auf. Es kann nun auch der Fall eintreten, daß die andere Komponente überhaupt nicht mehr in Erscheinung tritt und die Erklärung der scheinbaren Anomalie dann nicht mehr offenzutage liegt. Auf diese Weise erklären sich die widersprechenden Ergebnisse, die in vielen Fällen bei Untersuchungen über die Beeinflussung von Absorptions- und Emissionslinien durch die Änderung der chemischen Bindung eintraten. Man sieht aus diesem Beispiel, daß nur eine sorgfältige Analyse und Auswahl der Spektren eindeutige Ergebnisse liefern kann.

#### b) Einfluß auf die Linienaufspaltung.

$\alpha$ ) Elektronenterme. Die elektrischen Felder der Umgebung beeinflussen nicht nur die Höhe der Energiezustände des Atoms und damit die Lage der Linien.

Sie bewirken auch eine Aufspaltung der Energiezustände und damit das Auftreten einer größeren Zahl benachbarter Linien, die Umwandlung der Teillinien (Komponenten) des Multipletts in Teilgruppen. Abb. 17 und 18 zeigen den Einfluß der Struktur in reinen Europiumsalzen und in verschiedenem Grundmaterial mit Europiumzusatz. Wie schon die Abb. 13 an den schematischen Spektren der Samariumphosphore zeigt, ist offenbar der *Typus* des Spektrums durch die Symmetrie der Struktur bedingt. Man sieht z. B., daß die kürzerwellige Gruppe des Samariumspektrums (in der Abb. 13 rechts) in den Kristallen vom NaCl-Typus in der Hauptsache ein Dublett, in den Kristallen vom Fluorittypus aber einfach ist.

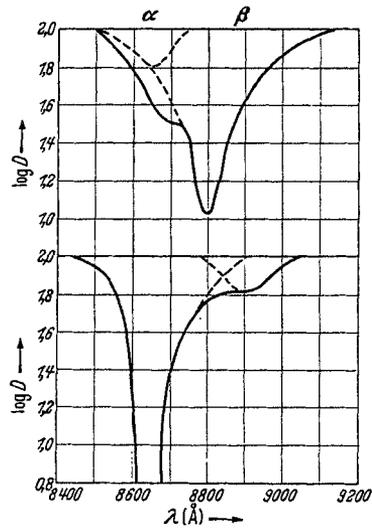


Abb. 16. Verschiebung der langwelligen Neodyymbande unter Berücksichtigung der Komplexstruktur der Bande.  
Oben: Siliziumglas, unten: wässrige Lösung.

<sup>1</sup> Die Kurvenform ist für die folgenden Schlüsse ohne Bedeutung.

<sup>2</sup> Die Beeinflussung der Bande  $\alpha$  bei 8650 Å ist nur sehr gering und an der Zeichnung kaum feststellbar.

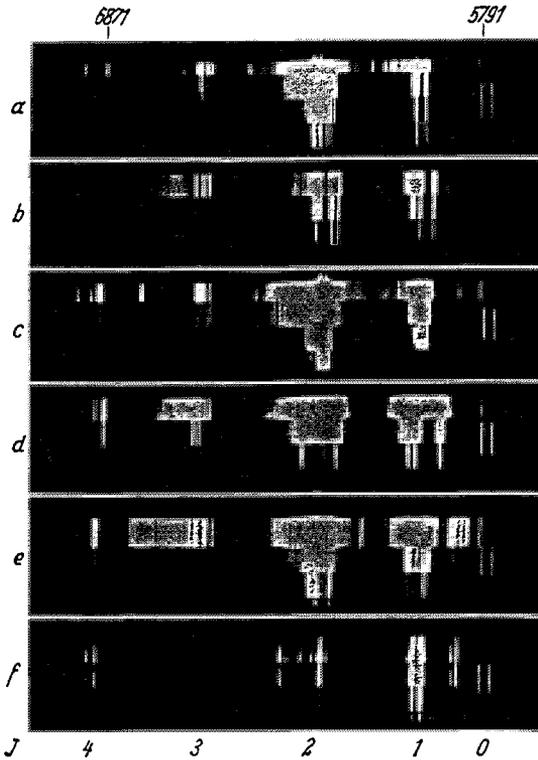


Abb. 17. Fluoreszenz des  $\text{Eu}^{+++}$  in reinen Salzen. a  $\text{Eu}$ -Azetat +  $4 \text{H}_2\text{O}$ ; b  $\text{Eu}$ -Sulfat +  $8 \text{H}_2\text{O}$ ; c  $\text{Eu}$ -Oxalat +  $10 \text{H}_2\text{O}$ ; d  $\text{Eu}$ -Phosphat +  $4 \text{H}_2\text{O}$ ; e  $\text{Eu}$ - $\text{Mg}$ -Nitrat +  $24 \text{H}_2\text{O}$ ; f  $\text{Eu}$ -Bromat +  $9 \text{H}_2\text{O}$ . Temperatur  $-183^\circ \text{C}$ . Vergleichsspektrum:  $\text{Hg}$ .

Diese Aufspaltungen als Folgen der Symmetrie der elektrischen Felder der Umgebung lassen sich berechnen. Die Theorie wird in Abschnitt IV dargestellt.

Es ergibt sich also:

2. Die Aufspaltung der Teilgruppen ist bedingt durch die Struktur der Umgebung. Aus der Aufspaltung kann die Symmetrie des Kraftfeldes, das das Leuchtatom umgibt, erschlossen werden.

$\beta$ ) Der Einfluß der Gitterschwingungen. Die Struktur der Teilgruppen ist komplizierter als die Aufspaltung durch die elektrischen Felder erwarten läßt. Man erkennt auch bei näherer Betrachtung ganz deutlich, daß neben den scharfen Linien der Elektronenübergänge

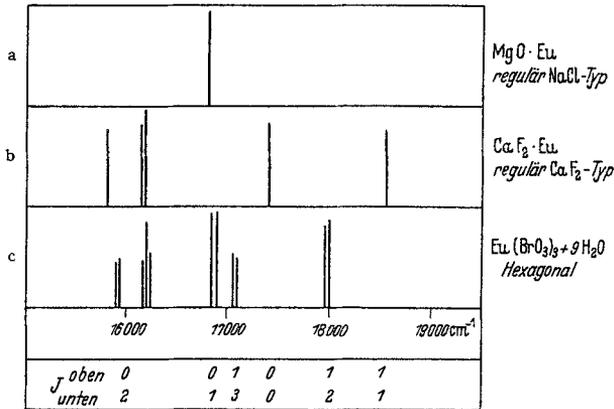


Abb. 18. Europium $^{+++}$  in verschiedenem Grundmaterial. a  $\text{MgO}$  [NaCl-Typus], b  $\text{CaF}_2$  [Fluorit-Typus], c  $\text{Eu} (\text{BrO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  [hexagonal]. (Nach CHATTERJEE und LANGE.) Es sind nur die stärkeren Linien (Int.  $> 5$ ) gezeichnet.

auch diffusere Linien erkennbar sind (Abb. 19). Ein Teil dieser Linien läßt sich der Kombination der Gitterschwingungen mit dem Elektronen-

übergang zuordnen [TOMASCHEK (12)]. Dies wird direkt durch die Beobachtung von DEUTSCHBEIN (4) erwiesen, der die RAMAN-Frequenz in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von der gleichen Größe ( $417\text{ cm}^{-1}$ ) fand, wie sie aus dem Fluoreszenzspektrum des Rubins sich ergeben hatte ( $410\text{ cm}^{-1}$ ). Daß hierbei trotz der bekannten DEBYESchen Verteilung der Eigenfrequenzen der elastischen Schwingungen des Gitters relativ scharfe Linien resultieren, hat — wie auch in den RAMAN-Spektren — seinen Grund darin, daß hauptsächlich nur die Frequenzen in der Nähe der Grenzfrequenz infolge des nach dort gerichteten Häufigkeitsanstiegs wirksam sind.

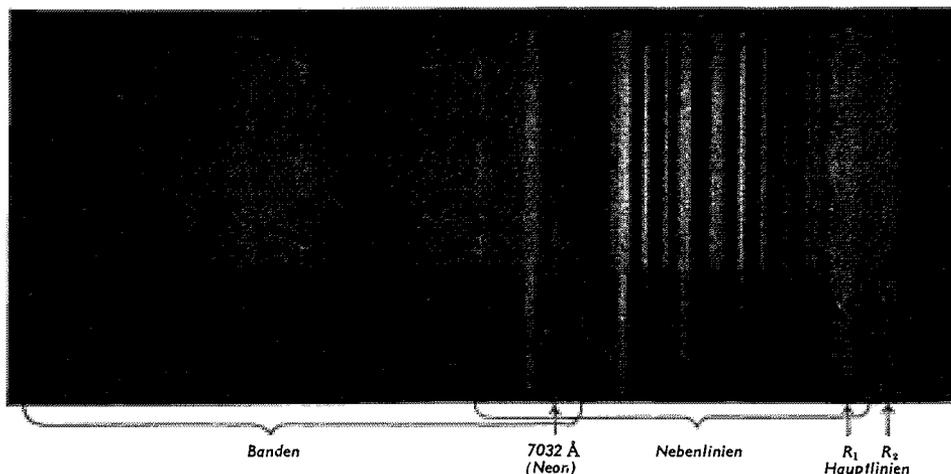


Abb. 19. Emissionsspektrum des Rubins ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}$ ) mit diffusen Banden. Die Hauptlinien sind stark überbelichtet. Ihre Schärfe ist aus Abb. 2 ersichtlich.

Die mit Hilfe der Fluoreszenzspektren festgestellten Gitterschwingungen zeigen nun eine Besonderheit. Ihre Frequenz ist *kleiner* als sie sich nach den bekannten Methoden für die verschiedenen Gitter rechnerisch und experimentell ergibt. Die Erklärung ist folgende: Während beim Chrom (z. B. im Rubin) die Leuchtfähigkeit nur vorhanden ist, wenn das Chrom weitgehend ungestört eingebaut ist (4), und daher auch RAMAN-Frequenz und Fluoreszenzfrequenz gut übereinstimmen, können die S.E. auch in stark gestörten Gittern leuchten. Infolge ihrer Dreiwertigkeit (starke elektrische Ladung) und ihres Ionenradius, der oft von dem der anderen Gitterbausteine verschieden ist, tritt in der Umgebung der eingebauten S.E.-Ionen, die als Leuchtsonden dienen, eine Änderung der Bindungsverhältnisse auf. Man erhält daher nicht die Wirkung normaler, sondern gestörter Gitterschwingungen. Da die Wirkung des S.E.-Ions im allgemeinen eine Unordnung, also Lockerung bedeutet, sind die gestörten Frequenzen tiefer als die des reinen Gitters. Man muß demnach auch einen Einfluß der Ionengröße erwarten in dem Sinne, daß die Störung um so größer wird, je schlechter das Ion in das Gitter paßt. Abb. 20 zeigt die Ergebnisse für die Oxyde der Erdalkalien bei Anwendung von  $\text{Sm}^{+++}$  und  $\text{Pr}^{+++}$  als Indikator.  $\nu_k$  sind die Schwingungsfrequenzen des reinen Kristalls (s. oben),  $\nu_e$  die bei Einlagerung des betreffenden Ions aus den Spektren zu entnehmenden. Man erkennt den erwarteten Gang, sowie auch die Steigerung der Störung bei Übergang von  $\text{Sm}^{+++}$  zum größeren  $\text{Pr}^{+++}$ . Auch die Anomalie des ZnS prägt

sich aus, wenn sie auch außerdem vielleicht durch den abweichenden Gittertyp bedingt ist. Bei geringerer Störung, wie sie z. B. beim Einbau des Chroms in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgt, stimmen, wie die oben angegebenen Zahlen zeigen, Gitterfrequenz des ungestörten Gitters und Fluoreszenzfrequenz fast ganz überein.

Es sei hier auf eine interessante thermodynamische Konsequenz der Feststellung der Erniedrigung der Gitterschwingungen durch die Störung

hingewiesen. Es ist nämlich an den gestörten Stellen infolgedessen die DEBYE'sche charakteristische Temperatur unter Umständen erheblich kleiner als im ungestörten Gitter. Denken wir uns z. B. einen Diamanten mit eingelagerten Leuchtcomplexen, so findet bei Zimmertemperatur eine Temperaturbewegung fast ausschließlich an den gestörten Stellen statt.

3. Es gibt also die Analyse der Teilgruppen ein Hilfsmittel an die Hand, die Störbarkeit eines Gitters zu untersuchen. Es ist wahrscheinlich, daß unter Anwendung gut leuchtfähiger Ionen, wie z. B. des  $\text{Eu}^{+++}$ , auch weitergehende Untersuchungen in Gittern mit Fehlorderungen und Leerstellen möglich sind.

c) Einfluß auf die relative Intensität der Linien. Die Verschiedenheit der Umgebung ergibt nicht nur, wie oben behandelt, eine Verschiebung und Aufspaltungsunterschiede der Spektren, sie bewirkt auch oft eine starke Änderung der relativen Intensitäten verschiedener Teilgruppen. Dies bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit gewisser Übergänge geändert wird.

So ist z. B. das Spektrum des Sm in ZnS ausgezeichnet durch das besondere Hervortreten der längstwelligsten Teilgruppe, wie Abb. 12 zeigt.

Es führt dies in manchen Fällen zu starken Farbverschiebungen in der Gesamtemission, ohne daß aber etwa eine Verschiebung des ganzen Spektrums in dieser Richtung vorhanden wäre. Dies ist lehrreich für das Verhalten von Phosphoren mit breiten Banden, an denen die Existenz von Teilbanden (17) infolge der starken Verwaschenheit oft nicht festgestellt werden kann und bei denen tatsächlich starke Spektralverschiebungen vorkommen, die aber sicher in vielen Fällen nicht als Gesamtverschiebung, sondern als Verstärkung gewisser Spektralgebiete gegenüber benachbarten aufzufassen sind. Ein noch verfolgbares Beispiel in dieser Hinsicht ist an den Neodymbanden in Abschnitt III, a gegeben worden.

In den analysierbaren Spektren des Europiums ist folgendes festzustellen:

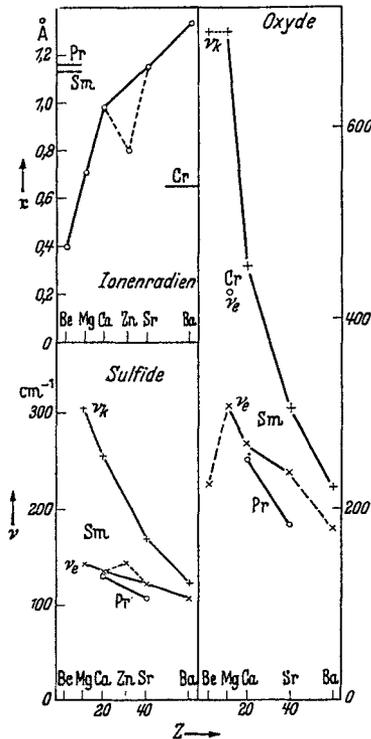


Abb. 20. Abhängigkeit der gestörten Gitterfrequenzen  $\nu_n$  vom Ionenradius.  $\nu_k$  ungestörte Frequenzen.

Allgemein sind die Intensitätsunterschiede um so stärker, je höher die Symmetrie der Felder ist. Bei niedersymmetrischen Feldern sind die Unterschiede oft nur gering. Besonders auffallend sind die Spektren der regulären Substanzen (Abb. 18), wo beim MgOEu (NaCl-Typ) nur der Übergang  $J_o=0$  nach  $J_u=1$  auftritt<sup>1</sup>. Beim CaF<sub>2</sub>Eu (Fluorittyp) tritt dagegen dieser Übergang überhaupt nicht auf, dafür sind die im allgemeinen sehr schwachen Übergänge  $J_o=0$  nach  $J_u=0$  und  $J_o=1$  nach  $J_u=1$  sehr stark. In hexagonalen Salzen (Eu-Bromat + 9H<sub>2</sub>O und Eu-Äthylsulfat + 9H<sub>2</sub>O) fehlen dagegen diese Übergänge ganz; es treten hier die Übergänge  $J_o=0$  nach  $J_u=1$  und  $J_o=1$  nach  $J_u=2$  am stärksten

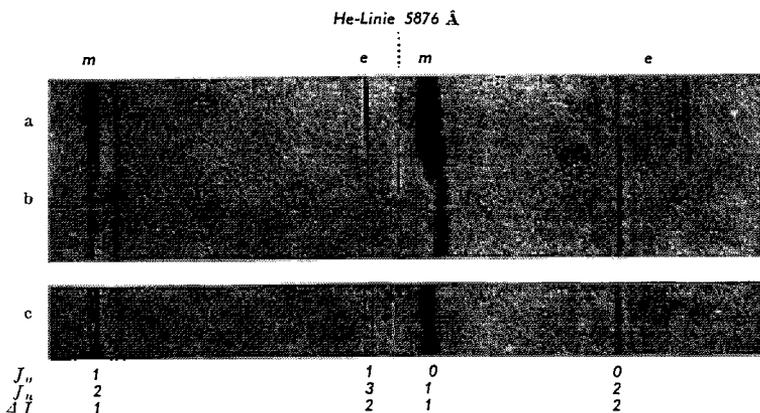


Abb. 21. Polarisierte Fluoreszenz von Eu<sup>+3</sup>-Äthylsulfat + 9H<sub>2</sub>O bei Zimmertemperatur. a Beobachtungsrichtung  $\perp$  c; el. Vektor  $\parallel$  c. b Beobachtungsrichtung  $\perp$  c; el. Vektor  $\perp$  c. c Beobachtungsrichtung  $\parallel$  c; el. Vektor  $\perp$  c.  $J_o$  Gesamtdrehimpuls des oberen,  $J_u$  des unteren Terms.  $\Delta J$  Änderung des Drehimpulses bei Entstehen der betreffenden Linie.

auf. Eine theoretische Beherrschung dieser Übergangswahrscheinlichkeiten liegt noch nicht vor. Doch geben Untersuchungen von DEUTSCHBEIN (18) an Einkristallen unter Berücksichtigung der Polarisationserscheinungen experimentelle Hinweise. Es zeigt sich, daß, wie aus Abb. 21 ersichtlich, bestimmte Linien je nach Polarisationszustand und Beobachtungsrichtung auftreten oder verschwinden, was seine Ursache darin hat, daß es sich entweder um eine elektrische oder magnetische Dipolstrahlung handelt. Bei Änderung von  $J$  um  $\Delta J = \pm 1$  erhält man die Strahlung eines magnetischen Dipols, während bei  $\Delta J = \pm 2$  die Strahlung eines elektrischen Dipols eintritt.

Das bisher vorliegende experimentelle Material über die beobachteten Übergangswahrscheinlichkeiten gestattet infolge des Fehlens einer quantitativen Theorie noch keine exakte Benutzung für das Problem der Strukturerforschung, ist aber schon heute zur Unterstützung der aus den spektralen Lage- und Aufspaltungsveränderungen gewonnenen Schlüsse verwendbar (vgl. auch Abschnitt V, e).

<sup>1</sup>  $J_o$  bzw.  $J_u$  bedeutet  $J$ -Wert des oberen bzw. unteren Terms.

#### IV. Theorie der Beeinflussung der Spektren durch das Kristallfeld.

a) **Allgemeines.** Man kann die Beeinflussung der Spektren durch das Kristallfeld in der Weise behandeln, daß man vom freien Atom ausgeht und dessen Störung im Kristall betrachtet. Dieser Weg ist von BETHE (19) quantitativ verfolgt worden. Im folgenden sollen die theoretischen Ergebnisse und Überlegungen nur soweit verfolgt werden, als sie für das hier behandelte Gebiet der Linienfluoreszenz- und -absorption von Bedeutung sind. Dies bedeutet, daß eine Beschränkung auf die Fälle möglich ist, bei denen wegen der hohen Multiplettaufspaltung in diesen Spektren (viele Tausend  $\text{cm}^{-1}$ ) die Kristallaufspaltungen klein gegen den Termabstand innerhalb eines Multipletts sind. Es spaltet dann jede Komponente (Teillinie) eines Multipletts einzeln in eine Teilgruppe auf. Ferner ist es für die Betrachtung der scharfen Spektren nicht notwendig, die Störung des Atoms zu berücksichtigen, die durch den Austausch der Elektronen des Kristalls mit den anderen Atomen des Gitters erfolgt. Es genügt also, die Aufhebung der Richtungsartartung durch ein von den Atomen der Umgebung herrührendes Feld von bestimmter Symmetrie unter der oben angegebenen besonderen Einschränkung zu betrachten. Das elektrische Feld verursacht eine Aufspaltung der Terme des ungestörten Atoms, die analog ist zur Stark-effektaufspaltung<sup>1</sup> und charakteristisch ist für die Symmetrie des Feldes, d. h. für die Anordnung des Atoms im Kristall. Die Anzahl der Komponenten, in die ein Term des freien Atoms aufgespalten, wächst mit abnehmender Symmetrie.

In dem vorliegenden angenommenen Fall einer kleinen Aufspaltung stellt sich der Gesamtdrehimpuls  $J$  des Atoms relativ zu den Kristallachsen ein, da der Bahndrehimpuls mit dem Spin fest verkoppelt bleibt<sup>2</sup>. Die Energiezustände des Atoms sind in diesem Fall zu beschreiben durch folgende Quantenzahlen:  $n_i$ ,  $l_i$ ,  $L$ ,  $J$ ,  $\mu$ . Diese bedeuten:  $n_i$  = Hauptquantenzahl des ( $i$ -ten) Elektrons,  $l_i$  = gewöhnliche azimutale Quantenzahl des einzelnen Elektrons im freien Atom,  $L$  = Gesamtbahndrehimpuls des Atoms,  $J$  = Gesamtdrehimpuls des Atoms,  $\mu$  = innere Kristallquantenzahl (Einstellung des Gesamtdrehimpulses  $J$  des Atoms im Kristall).

b) **Anzahl und Vielfachheit der Terme.** Die Lösung wird von BETHE auf folgendem Weg erreicht: Durch die Einfügung des Leuchtatoms in den Kristall reduziert sich die Symmetrie des Potentialansatzes

<sup>1</sup> Im Gegensatz zum Starkeffekt im homogenen Feld ist die Aufspaltung im Kristall ein Effekt *erster* Ordnung der Störungsenergie. Dies gibt die in den früheren Abschnitten erörterte Möglichkeit, die Bindungsenergien des Leuchtatoms abzuschätzen.

<sup>2</sup> Ist die Kristallfeldaufspaltung vergleichbar oder groß gegen die Multiplettabstände, wie es z. B. bei den Linienspektren des Chroms der Fall ist, dann wird diese Kopplung durch das Kristallfeld aufgehoben (vgl. Abb. 22).

der SCHRÖDINGERSCHEN Differentialgleichung des freien Atoms von Kugelsymmetrie auf die Symmetrie der Lage, welche das Atom im Kristall einnimmt, z. B. bei Einführung in einen Kristall vom NaCl-Typ auf kubisch-holoedrische, beim ZnS-Typ auf kubisch-hemiedrische Symmetrie. Es läßt sich nun auf gruppentheoretischem Wege Anzahl und Vielfachheit der Terme, in welche der betrachtete gestörte Term bei der vorgenommenen Verminderung der Symmetrie zerfällt, berechnen.

Man kann hierzu, wie WIGNER (20) gezeigt hat, bei bloßer Feststellung der Symmetrie des Störungspotentials in der Weise vorgehen, daß man die zu einem bestimmten Term des ungestörten Atoms gehörige Darstellung der Substitutionsgruppe (s. WIGNER s. S. 627) als Darstellung der neuen Substitutionsgruppe ausreduziert. Die Substitutionsgruppe der SCHRÖDINGER-Gleichung des freien Atoms ist unter anderem die Drehungsgruppe der Kugel, welche je eine irreduzible Darstellung von der Dimension  $2l + 1$  ( $l = 0, 1, 2 \dots$ ) besitzt. Im Kristall umfaßt sie nur mehr solche Symmetrioperationen, welche die Lage des Kerns des betrachteten Atoms ungeändert lassen und gleichzeitig den ganzen Kristall in sich überführen (Symmetriegruppe des Kristallatoms). Man muß also für die einzelnen Fälle den Charakter einer jeden Symmetrioperation des Kristalls, welcher den Atomkern in seiner Lage beläßt, kennen, und zwar einerseits in den irreduziblen Darstellungen des Kristallatoms, andererseits in den irreduziblen Darstellungen der Substitutionsgruppe des freien Atoms. Was dabei die Verhältnisse bei *Holoedrie* bzw. *Hemiedrie* betrifft, so läßt sich zeigen, daß ein Term des freien Atoms bei einer hemiedrischen Symmetrie der Lage des Atoms im Kristall, bei welcher dieses kein Inversionszentrum bildet, in genau so viele Komponenten aufspaltet wie bei der zugehörigen holoedrischen Symmetrie. Gehört die Inversion auch zu den Elementen der *hemiedrischen* Symmetriegruppen, so liefert die Aufspaltung eines Terms des freien Atoms im allgemeinen *mehr* Komponenten als bei holoedrischer Symmetrie.

Für die verschiedenen Symmetriegruppen ergibt sich dabei folgendes: Bei *kubisch-holoedrischer* Symmetrie, wobei sämtliche Drehachsen und Spiegelebenen durch den Kern des betrachteten Atoms hindurch gelegt werden können, lassen sich die 24 Symmetrieelemente in 5 Klassen einteilen, die unter Berücksichtigung der Inversion 5 irreduzible Darstellungen ergeben. Hieraus folgt die Zerlegung  $24 = 3^2 + 3^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2$ , d. h. diese Gruppe besitzt zwei dreidimensionale, eine zweidimensionale und zwei eindimensionale Darstellungen. Jeder Term des ungestörten Atoms von höherer als dreifacher Richtungsentartung muß also im Kristall von kubisch-holoedrischer Symmetrie aufspalten. Die Berechnung demnach *S*- und *P*-Terme des ungestörten Atoms bzw. die Stufen  $J = 0$  und  $1$  bei kleiner Kristallfeldaufspaltung nicht auf, wenn man das Atom in eine Lage von kubisch-holoedrischer Symmetrie in einem Kristall bringt. Von *D*-Termen ab (bzw.  $J = 2$  ab) spaltet *jeder* Term (bzw. Teillinie) auf, und zwar allgemein in höchstens so viele Komponenten wie die azimutale Quantenzahl  $l$  angibt, also in weniger Komponenten als beim Starkeffekt in homogenem Feld.

Bei der *hexagonalen* Symmetriegruppe existieren 12 reine Drehungen (die hier bloß in Betracht zu ziehen sind), die sich in 6 Klassen ordnen,

so daß sich ergibt:  $12 = 2^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2$ . Es gibt vier ein-dimensionale und zwei zweidimensionale Darstellungen der hexagonalen Drehgruppe. Es muß also in einem solchen Feld bereits der  $P$ -Term eines freien Atoms bzw. die Komponente  $J=1$  aufspalten. Die Ergebnisse im einzelnen siehe Tabelle 1.

Die *tetragonale* Symmetriegruppe enthält 8 Drehungen in 5 Klassen. In einem Feld dieser Symmetrie spaltet der  $2l+1$ -fach entartete Term des freien Atoms in  $\left[\frac{3}{2}l\right] + 1$  Terme auf, von denen  $\left[\frac{l+1}{2}\right]$  Terme zweifach entartet und  $2\left[\frac{l}{2}\right] + 1$  Terme einfach sind<sup>1</sup>. Im einzelnen siehe Tabelle 1.

Die *rhombische* Symmetrie enthält 4 Drehungen in 4 Klassen. Jeder Term des freien Atoms spaltet vollkommen auf in  $2l+1$  einfache Terme (s. Tabelle 1).

Tabelle 1.  
 $L(J)$ -Termaufspaltungszahlen<sup>2</sup>  
für verschiedene holoedrische  
Symmetriegruppen.

$L(J)$	kubisch	hexa- gonal	tetra- gonal	rhombisch und niedriger
0	1	1	1	1
1	1	2	2	3
2	2	3	4	5
3	3	5	5	7
4	4	6	7	9
5	4	7	8	11
6	6	9	10	13

Tabelle 2.  
Termaufspaltungszahlen für  
verschiedene holoedrische Sym-  
metriegruppen bei halbzahligem  
Gesamtdrehimpuls.

$J$	kubisch	hexa- gonal	tetra- gonal	rhombisch und niedriger
1/2	1	1	1	1
3/2	1	2	2	2
5/2	2	3	3	3
7/2	3	4	4	4
9/2	3	5	5	5
11/2	4	6	6	6
13/2	5	7	7	7

Bei *niedrigerer* Symmetrie tritt ebenfalls vollkommene Aufspaltung ein.

Für den im vorliegenden wichtigen Fall der Einstellung des *Gesamtdrehimpulses*  $J$  ist für *Atome ungerader Ordnungszahl* (also gerader Term-multiplicität und halbzahligen Drehimpulses) eine besondere Überlegung notwendig, da zu einem solchen Atom eine zweideutige Darstellung<sup>3</sup> der räumlichen Drehgruppe gehört. Die dadurch bedingten Änderungen in der Aufspaltungszahl sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

<sup>1</sup>  $\left[ \right]$  bedeutet: Nichtganze Zahlen sind nach unten abzurunden.

<sup>2</sup> Falls, wie bei den im vorliegenden behandelten Spektren keine Entkopplung des Bahndrehimpulses und des Spins durch das Kristallfeld eintritt, ist die Aufspaltung der einzelnen  $J$ -Stufen des Multipletterms durch obige Zahlen gegeben.

<sup>3</sup> Wegen  $\sin(j + \frac{1}{2})(\Phi + 2\pi) = \sin(j + \frac{1}{2})\Phi$ , da  $j + \frac{1}{2}$  ganzzahlig ist. Ist  $\Phi$  der Drehwinkel und  $\chi(\Phi)$  der der Drehung um diesen Winkel zukommende Charakter, so folgt daraus, da  $\chi(\Phi) = \frac{\sin(j + \frac{1}{2})\Phi}{\sin \frac{1}{2}\Phi}$  ist, wegen  $\sin \frac{1}{2}(\Phi + 2\pi) = -\sin \frac{1}{2}\Phi$ , daß für halbzahlige  $j$  gibt:  $\chi(2\pi + \Phi) = -\chi(\Phi)$ . Jeder Charakter ändert bei Zufügung einer Drehung um  $2\pi$  sein Vorzeichen, d. h. er ist zweideutig.

Wie die Aufspaltungen der Terme bei verschiedenem Einfluß des Kristallfeldes ineinander übergehen können, ist an einem Beispiel in Abb. 22 gezeigt.

Man kann das Problem auch in einfachen Fällen, auch in mehr anschaulicher Weise ohne Anwendung gruppentheoretischer Sätze durch Kombination der HUNDschen Symmetriecharaktere (21), der Eigenfunktionen mit der Symmetrie der Felder in Angriff nehmen, doch ist eine explizite Lösung des hier interessierenden Falles der Seltenen Erden noch nicht veröffentlicht worden.

c) Betrag der Termverschiebung und Aufspaltung. Durch Berechnung der Eigenfunktionen der Atome im Kristall, die allerdings nur unter sehr stark vereinfachenden Annahmen möglich ist — die aber für den vorliegenden Fall (kein merklicher Einfluß der Einfügung des Atoms in den Kristall auf den Elektronenaustausch innerhalb des Atoms) zutreffen — kann

nach BETHE (19) auch einiges über *Termverschiebung* und *Aufspaltung* ausgesagt werden. Es ergibt sich, daß der Schwerpunkt aller Terme, die im Kristall aus einem Term des freien Atoms entstehen, gegen diesen Term um einen Betrag verschoben sind, der im Energiemaß der potentiellen Energie entspricht, die durch die Kristallionen an der Stelle des Kernes des Leuchtatoms hervorgerufen wird.

Die Term-aufspaltung ist proportional dem Produkt  $Gitterenergie \times \left(\frac{\text{Bahnradius}}{\text{Gitterabstand}}\right)^\sigma$ , wobei  $\sigma$  gegeben ist durch die Ordnung der wirksamen elektrischen Momente der Kristallionen auf das Leuchtatom. Bei kubischer Symmetrie ist das Kristallfeld ohne Wirkung auf das Quadrupolmoment der Elektronenverteilung, erst das Moment vierter Ordnung trägt zum Wert des Terms bei. Infolgedessen ist die Term-aufspaltung bei kubischer Symmetrie in der Hauptsache *proportional*  $\left(\frac{\text{Bahnradius}}{\text{Gitterabstand}}\right)^4$ . Bei nichtkubischer Symmetrie ist dagegen bereits das Moment zweiter Ordnung wirksam, die Aufspaltung wird wesentlich bereits durch  $\left(\frac{\text{Bahnradius}}{\text{Gitterabstand}}\right)^2$  bestimmt und ist daher im allgemeinen erheblich größer als bei kubischer Symmetrie.

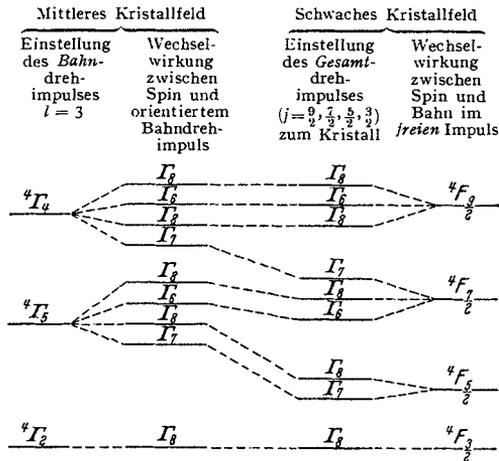


Abb. 22. Einstellung eines Atoms im  ${}^4F$ -Zustand im mittleren und schwachen Kristallfeld von kubischer Symmetrie.

Unter gewissen Voraussetzungen lassen sich die Aufspaltungen zahlenmäßig errechnen. BETHE erhält für ein Atom im NaCl-Gitter (einwertige Ionen) etwa  $250 \text{ cm}^{-1}$ , was in der Größenordnung mit den beobachteten Werten übereinstimmt. Bei nichtkubischen Kristallen ist die Aufspaltung unter Umständen erheblich größer. Man erhält z. B. für einen tetragonalen Kristall von gestauchtem NaCl-Typus (einfach geladene Ionen) bei einem Achsenverhältnis  $c/a = 7/8$  und einem Bahnradius von  $1/5$  des Gitterabstandes eine Aufspaltung von etwa  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

**d) Folgerungen für die Methodik des Linienfluoreszenzverfahrens.**

Um die oben abgeleiteten theoretischen Ergebnisse praktisch anwenden zu können, ist zu beachten, daß sich die obigen Aussagen durchweg auf die einzelnen Terme beziehen. Die beobachteten Linien, deren Ursprung in einer Energieänderung des Atoms, also auf einer *Termdifferenz* beruhen, geben im allgemeinen infolge der Aufspaltung *beider* beteiligter Terme recht komplizierte Aufspaltungsbilder. Diese werden für eine Analyse noch schwerer zugänglich, da die Übergangswahrscheinlichkeiten, wie in Abschnitt III, c gezeigt, stark von der Struktur abhängen, so daß in verschiedenen symmetrischen Feldern die beobachteten Linienzahlen nicht ohne weiteres auf die Aufspaltungszahlen der Terme schließen lassen, auch wenn, wie es beim Praseodym durch die Arbeit von LANGE (11) geschehen ist, alle Terme in ihrer Zuordnung bekannt sind [vgl. EWALD (22)].

Ein einfacheres Verhalten ist aber zu erwarten, wenn einer der Terme nicht aufspaltet also entweder ein S-Term ist, oder der Stufe  $J=0$  zugehört.

Eine solche Übergangsart ist in den Europiumspektren festgestellt worden. Der obere Term, von dem die im Sichtbaren liegenden Fluoreszenzspektren ausgehen, hat sich als nicht aufspaltbar ( $J=0$ , s. Tabelle 1) erwiesen. *Die Linienzahlen der von dieser Energiestufe ausgehenden Teilgruppen sind also direkt die Aufspaltungen des F-Terms, zu dem die Übergänge führen.* Da dessen unterste Stufe ebenfalls die Quantenzahl  $J=0$  hat, also ebenfalls niemals aufspaltet, so ist die diesem Übergang entsprechende Linie — im folgenden *Nullinie* genannt — dadurch ausgezeichnet, daß sie *stets einfach bleibt*. Dies ist für viele Betrachtungen sehr wertvoll und wird im folgenden in mehrfacher Hinsicht verwertet (z. B. Abschnitt V).

Aus diesen Gründen sind für die Anwendung der Linienfluoreszenz im folgenden fast ausschließlich die Europiumspektren verwendet worden.

## V. Beispiele der Strukturermorschung und Probleme des Innenbaus.

Im folgenden soll an einigen Beispielen die Anwendung des Verfahrens gezeigt werden, wobei die herangezogenen Beispiele eine Vorstellung über die vorhandenen Möglichkeiten geben sollen.

a) **Das Problem der Glasstruktur.** Man kann den Glaszustand einerseits mit dem mikrokristallinen Zustand, andererseits mit dem flüssigen Zustand durch einen Grenzübergang verbinden und es sind tatsächlich im Laufe der Entwicklung beide Wege gegangen worden. Der erste Grenzübergang faßt das Glas als ein unregelmäßiges Haufwerk außerordentlich kleiner Mikrokristallgebiete auf, deren Ausdehnung unterhalb der Nachweisbarkeit durch Röntgenstrahlen liegt (31). Der zweite Grenzübergang betrachtet das Glas als eine Flüssigkeit sehr hoher Viskosität.

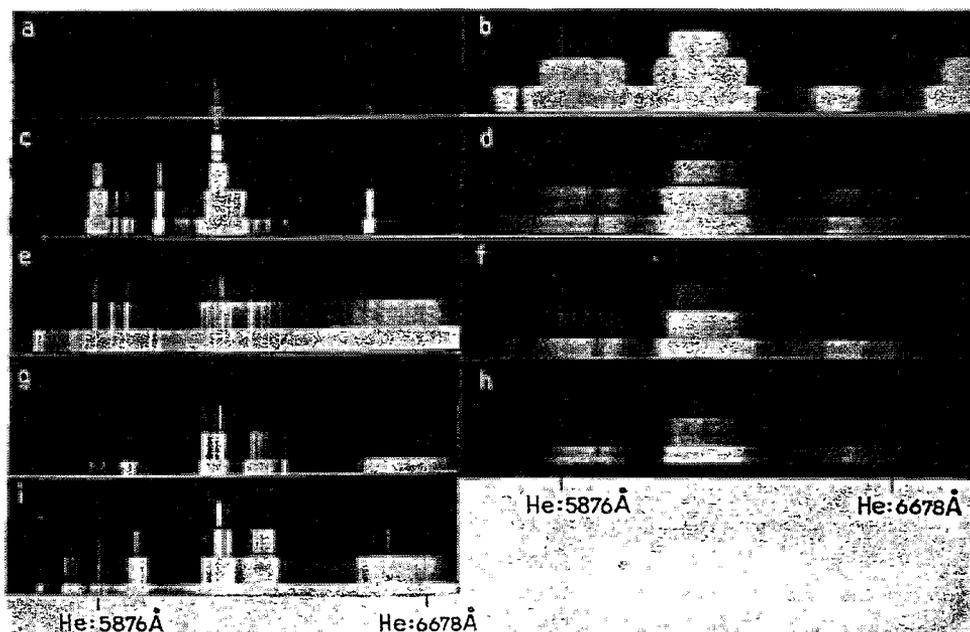


Abb. 23. Fluoreszenzspektren des  $\text{Eu}^{+++}$  (bei  $-186^\circ$ ) in a  $\text{SrO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$  kristallisiert; b desgleichen glasig; c  $\text{SrO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  kristallisiert; d desgleichen glasig; e  $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  kristallisiert; f desgleichen glasig; g  $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  kristallisiert; h desgleichen glasig; i  $2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  kristallisiert (konnte glasig nicht erhalten werden).

Die Linienfluoreszenzspektren gestatten hierzu folgende Aussagen (36): Zur Frage einer Mikrokristallstruktur des Glases ist es zweckmäßig, Stoffe zu verwenden, die sowohl kristallin als auch glasig leicht darstellbar sind, z. B. Mischungen aus  $\text{SrO}$  und Borsäure. Abb. 23 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Während im kristallinen Zustand scharfe Linienspektren auftreten, zeigten sich im Glaszustand keine irgendwie merkbaren Einflüsse von Kristallfeldern. Sie zeigen eine starke Verwaschung, in der aber deutlich noch Struktur zu erkennen ist. Man sieht, daß es sich nicht nur um eine Verwaschung durch Überlagerung der verschiedenen, gegebenenfalls etwas gegeneinander verschobenen Kristallspektren handelt, sondern um einen neuen, ganz bestimmten, eben für den Glaszustand charakteristischen Typus. Vor allem aber zeigen die Glasspektren eine überraschende Übereinstimmung ihres

Aussehens, trotz sehr starker Verschiedenheit der Gläser bezüglich der Konzentration des basischen Bestandteils. Es kehren also in allen diesen Gläsern im wesentlichen die gleichen Anordnungen wieder, obwohl die entglasten Stoffe ganz verschiedene Struktur haben. Die Verwaschenheit der Spektren im Glas bleibt auch bei tiefsten Temperaturen erhalten; es handelt sich also um räumlich festliegende Verschiedenheiten der elektrischen Felder. Man könnte nun daran denken, daß die mikrokristallinen Gebiete im Glas durch Übergangszonen unregelmäßiger Struktur miteinander verknüpft sind, daß in diesen Gebieten die Einlagerung des Europiums erfolgt und dadurch die verwaschenen Spektren entstehen. Hierzu ist zu bemerken, daß das sehr helle Leuchten des Europiums in den entglasten Schmelzen zeigt, daß es sich sehr gut in

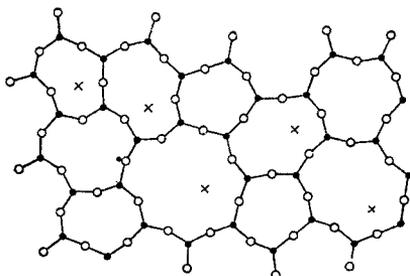


Abb. 24. Schematisches Bild der „Glas“-Struktur.  
 ● primäre Kationen (z. B. Bor), ○ primäre Anionen  
 (z. B. Sauerstoff), × sekundäre Kationen (z. B. Ca,  
 Sr, auch Europium).

die Kristalle einlagert. Man müßte also zumindest neben den verwaschenen Spektren noch erhebliche Intensitäten der Kristalllinien erwarten, wenn nur ein Teil des Glases aus Mikrokristallen, der andere aus einem dazwischen gelagerten „Zement“ besteht. Derartige Kristallinien treten aber nicht auf. Auch der Einwand, daß die Kristallite zu klein seien, kann hier nicht erhoben werden, da in Teil V, d gezeigt wird,

daß schon Strukturen, die noch nicht röntgenographisch faßbar sind, sich in der Linienfluoreszenz anzeigen. Vor allem aber wäre es ganz unverständlich, daß die Spektren trotz der Verschiedenheit der Mikrokristalle so vollkommen gleich sind.

Alle diese Gründe zeigen, daß kein Anhaltspunkt dafür vorliegt, daß im Glas eine Art Mikrokristallitstruktur ausgebildet ist. Hingegen läßt sich das Verhalten ausgezeichnet mit dem von ZACHARIASEN entworfenen Bild der Glasstruktur (Abb. 24) beschreiben.

Über den Symmetriecharakter des Feldes kann man folgendes aus den Spektren schließen. Die Aufspaltungszahlen ergeben sich aus den Aufnahmen zu 1 für die Gruppe im Spektrum, die einem Energieübergang nach  $J=0$  entspricht; ferner für  $J=1$  zu 3; für  $J=2$  zu 5. Das bedeutet Felder niedrigsten Symmetriegrades, wie zu erwarten ist. Wenn das Netz rein statistisch ungeordneten Charakter trägt, so wird das Verhältnis in drei zueinander senkrechten Richtungen möglichst ungleich sein, so wie es auch die Versuche zeigen.

Betrachtet man die Fluoreszenzspektren anderer Gläser (Abb. 25), so sieht man, daß trotz individueller Verschiedenheit diese Spektren den gleichen Gesamtcharakter zeigen, daß es also einen für den Glaszustand ganz verschiedener chemischer Zusammensetzung charakteristischen Typus gibt. Aber auch die Unterschiede in diesen Spektren hinsichtlich Schärfe und

Aufspaltungsbreite geben interessante Aufschlüsse. Steigende Schärfe bedeutet, daß die Schwankungen der Felder geringer sind, sinkende Aufspaltungsbreite der Gruppe im ganzen bedeutet, daß die Kräfte überhaupt kleiner sind. Unter analogen Bedingungen wird demnach sinkende Aufspaltungsbreite auch mit steigender Schärfe verknüpft sein. Kleinere Aufspaltungsbreite bedeutet also, daß die Ionenfelder kleiner sind. Dies kann seinen Grund in geringerer Ladung, aber auch unter Umständen in einer Vergrößerung der Hohlräume haben. Von dieser letzteren Ungleichmäßigkeit rührt die Verwaschenheit der Spektren her. Größere Schärfe der Linien kann folglich unter Umständen ihre Ursache auch in einer größeren Gleichmäßigkeit der Hohlräume haben.

Zunächst läßt sich feststellen, daß Borat- und Silikatgläser einander ziemlich ähnliche Spektren geben. Dies entspricht der großen Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften von Bor- und Siliziumverbindungen. Der kleinere Atomradius ist hier auch mit einer kleineren Ladung verbunden, wodurch das Näherücken der Ladungen durch die Verkleinerung der Felder ausgeglichen wird. Man sieht aber in der zweiten Gruppe eine merklich stärkere Asymmetrie des Aufbaus. Dies hängt offenbar mit einer stärkeren Asymmetrie des Feldes zusammen. Sie dürfte ihre Ursache darin haben, daß die Borsäure mehr zu flächhafter Ausbildung eines Schichtnetzwerkes neigt, da die Koordinationszahl des Bors 3 ist (im Vergleich zu Si mit der Koordinationszahl 4). Dies kommt auch im schuppigen Charakter der Borsäure zum Ausdruck. Es besteht also hier eine besonders starke Ungleichheit der Felder in der einen Richtung, was sich durch die stärkere Asymmetrie der Spektren ausprägt.

Die Phosphatgläser zeigen bei gleichem Gesamttypus merklich engere und schärfere Spektren. Dies ist nach der entwickelten Vorstellung zu erwarten. Bei ungefähr gleichen Hohlräumen (gleiche Koordinationszahl) sind die Felder merklich kleiner (dreifache Ladung des  $\text{PO}_4'''$  gegen vierfache des  $\text{SiO}_4''''$ ).

Noch schärfer werden die Spektren bei Übergang zu  $\text{BeF}_2$ , dem Typus des monovalenten Glases nach GOLDSCHMIDT. Seine niedrige Erweichungstemperatur, geringe Härte und niedrige Lichtbrechung zeigen die merkliche Verkleinerung der Restvalenzkräfte an, die sich auch im Spektrum ausdrücken.

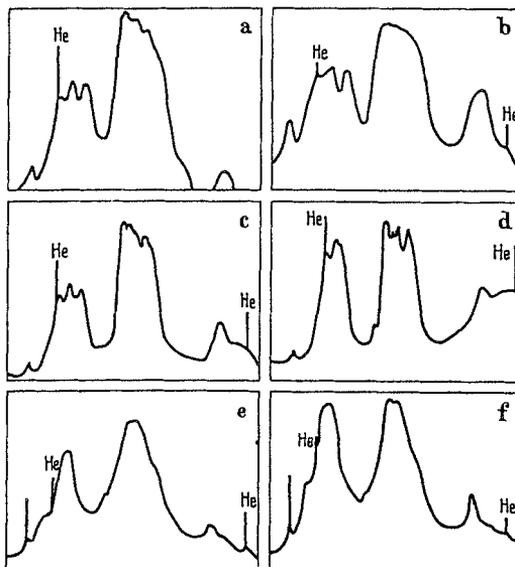


Abb. 25. Photometerkurven der Spektrogramme verschiedener Gläser, verglichen mit denen wässriger Lösung (a bis d bei  $-130^\circ \text{C}$ ; e und f bei Zimmertemperatur). a [75%  $\text{SiO}_2$  + 15%  $\text{Na}_2\text{O}$  + 10%  $\text{CaO}$ ] + 1%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; b [75%  $\text{B}_2\text{O}_3$  + 15%  $\text{Na}_2\text{O}$  + 10%  $\text{CaO}$ ] + 1%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; c Phosphatglas + 1%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; d  $\text{BeF}_2$  + 1%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; e wässrige  $\text{Eu}^{+++}$ -Nitratlösung, konz.; f wässrige  $\text{Eu}^{+++}$ -Nitratlösung, verd.; Vergleichsspektrum: Helium.

Von der Seite der Flüssigkeiten her kann der Vergleich mit den Fluoreszenzspektren der Lösung geschehen, die in Abb. 25 unter e und f als Beispiel schon aufgenommen sind. Es ergibt sich ein merklicher Unterschied. Die Nullinie ist auffallend scharf. Die anderen Gruppen sind schmaler als im Glas, aber trotzdem nicht so vielfach aufgespalten.

Wie oben ausgeführt, ist bei kubischer Symmetrie des Feldes eine wesentlich geringere Aufspaltungszahl zu erwarten (vgl. Tabelle 1), nämlich 1 : 1 : 2. Die Beschaffenheit des Lösungsspektrums zeigt nun also, daß in der wässrigen Lösung eine sehr symmetrische, zumindest statistisch symmetrische Verteilung der Kraftfelder vorliegt. Das ist auch durchaus

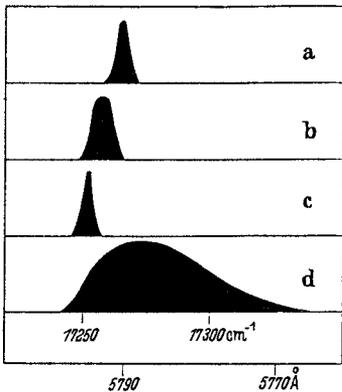


Abb. 26. Schematische Lage der Nullinie des  $\text{Eu}^{+++}$ . a  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , wässrige Lösung verdünnt; b  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , wässrige Lösung konz.; c  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert; d  $\text{Eu}$  in Silikatglas.

zu erwarten, da die Hydratation symmetrisch um das Molekül erfolgt (vgl. Abschnitt V, e). Daß zeitliche Schwankungen dieser Symmetrie vorhanden sind, zeigt die größere Breite der zweiten Gruppe gegenüber der Nullinie.

Es besteht hier also ein deutlicher Unterschied gegen den Glaszustand. Für den Glaszustand ist, wie die Spektren zeigen, eine *Asymmetrie der molekularen Kraftfelder* kennzeichnend. Der Glaszustand darf also nicht mit einer Solvation verglichen werden.

Betrachten wir nun die Nullinie (Abb. 26). Sie ist durch elektrische Felder nicht aufspaltbar. Wohl aber kann sie durch Felder atomarer Inhomogenität in ihrer Lage verschoben werden. Ihre Lage gibt also ein Maß für die Stärke der Bindung des Europiumions an die Umgebung. Richtet man das Augenmerk zunächst auf die Breite der Linie, so erkennt man sofort, daß sie in Lösung wesentlich schärfer ist als im Glas. Das bedeutet, daß gegenüber der für alle Europiumionen ziemlich gleichmäßigen Umgebung in der wässrigen Lösung (Solvatation) für den Glaszustand eine ungleichmäßigere Bindung des Europiumions (außer der schon oben erwähnten Asymmetrie der Felder) vorhanden ist, ganz wie es dem Bild von der kleineren oder größeren Maschenweite des Netzes entspricht. Man kann auch in Lösungen die Bindung ungleichmäßiger machen, wenn man zu konzentrierten Lösungen übergeht (Abb. 26b).

Betrachten wir die absolute Lage der Linie, so erkennt man in der Verschiebung von der verdünnten über die konzentrierte Lösung zum Kristall das Anwachsen der Bindungskräfte. Die Gläser zeigen hingegen eine Verschiebung nach kürzeren Wellen, entsprechend einer Abschwächung der Felder, wie es der Vorstellung von der Einbettung in die Hohlräume entspricht. Der Glaszustand steht also nicht zwischen dem festen und flüssigen Zustand, sondern bildet einen Zustand besonderer Struktur,

der sich in die Reihe fest  $\rightarrow$  flüssig  $\rightarrow$  glasig an das Ende mit schwacher Bindungsfestigkeit der sekundären Kationen stellt. Wie man in den Abb. 25 und 26 deutlich sieht, ist die Form der Verbreiterung der Nulllinie in den Gläsern asymmetrisch, und zwar nach kürzeren Wellen hin verwaschen, während der Abfall nach langen Wellen ziemlich steil ist. Dies besagt, daß die Größe der Bindung ihrer Stärke nach einem Grenzwert zustrebt, während beliebig schwächere Bindungen vorkommen können. Da es sehr wahrscheinlich ist, daß die Stärke der Bindung mit der Größe des zur Verfügung stehenden Hohlraumes für die Einlagerung zusammenhängt, dürfte man aus der Intensitätskurve der Verwaschung auf die Verteilung der Hohlraumgrößen schließen können.

Daß diese Überlegungen über die Bindungsfestigkeit richtig sind, sieht man auch daraus, daß in der Reihe der Gläser selbst die Verschiebung der Nulllinie in der zu erwartenden Richtung erfolgt. In  $\text{BeF}_2$  ist sie, der Schwächung der Bindefestigkeit entsprechend, am weitesten nach kurzen Wellen verschoben (Abb. 25d). Ebenso geht mit einer Verschiebung nach kurzen Wellen eine Verengung der einzelnen Aufspaltungsgruppen, entsprechend dem Sinken der aufspaltenden Felder, parallel.

Zusammenfassend ist also festzustellen, daß sich der Glaszustand von dem flüssigen Lösungszustand durch eine Abnahme der Bindekräfte und eine starke Schwankung derselben unterscheidet. Der primäre mit den stärksten Kräften erfolgende Vorgang ist also bei der Glasbildung die Aus-

bildung der inneren Netzstruktur, während es bei der Lösung die Solvation ist. Im Glas maßgebend sind also die das primäre Kation umgebenden Gruppierungen und ihre Bindungen untereinander, dagegen bleiben für das sekundäre Kation nur die infolge dieser Struktur über größere Räume sich erstreckenden Valenzfelder übrig. In der Lösung hingegen besorgen die von den im Glas als sekundär bezeichneten Ionen ausgehenden Kräfte die Bindung und die dadurch bewirkte Solvation.

Ganz anders hingegen ist das Verhalten von organischen Gläsern. Wie Abb. 27 zeigt, ist in letzteren tatsächlich auch im festen glasigen Zustand noch das gleiche Bild wie in den Lösungen vorhanden. Die organischen Gläser dürfen also weitgehend auch ihrer Molekularstruktur

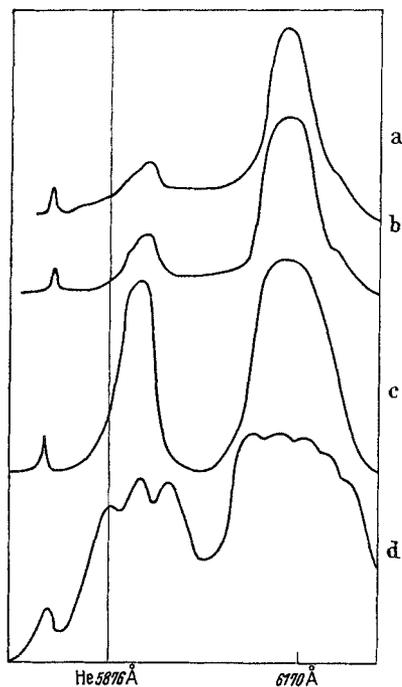


Abb. 27. Fluoreszenzspektrum des Europium in organischen Gläsern. a im nichtpolymerisierten Zustand; b im polymerisierten Zustand; dazu zum Vergleich: c in wässriger  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung; d in anorganischem Glas [75%  $\text{SiO}_2$  + 15%  $\text{Na}_2\text{O}$  + 10%  $\text{CaO}$ ].

nach als erstarrte Flüssigkeiten betrachtet werden (s. ferner c), wobei die im festen Zustand eingetretenen molekularen Veränderungen sich in der Änderung der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Liniengruppen bemerkbar machen, aus denen gewisse Änderungen des Symmetriezustandes abgeleitet werden können, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

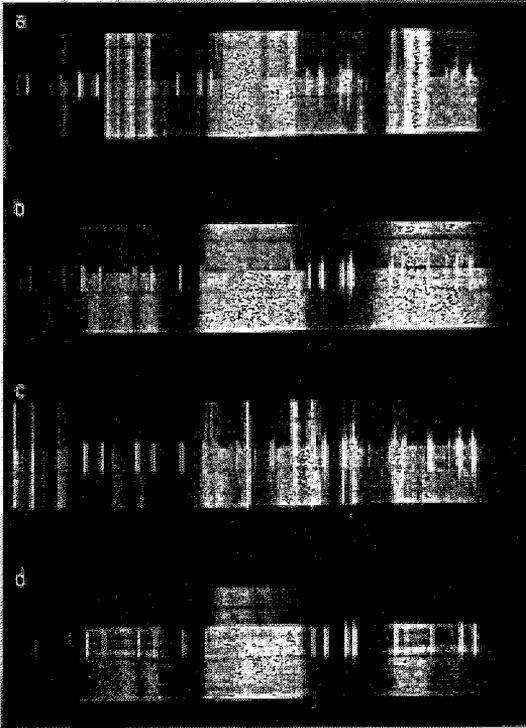


Abb. 28. Fluoreszenzspektren von Phosphoren in Gläsern. a  $\text{CaO} \cdot \text{Eu-Phosphor}$ ; b Normalglas (= 75%  $\text{SiO}_2$  + 15%  $\text{Na}_2\text{O}$  + 10%  $\text{CaO}$ ) + 10%  $\text{CaO} \cdot \text{Eu-Phosphor}$ ; c  $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu-Phosphor}$ ; d Normalglas (= 75%  $\text{SiO}_2$  + 15%  $\text{Na}_2\text{O}$  + 10%  $\text{CaO}$ ) + 10%  $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu-Phosphor}$ .

β) Zustand der Leuchtzentren. α) Leuchtzentren in Gläsern. Es ist von mehreren Seiten der Gedanke ausgesprochen worden, und er ist auch experimentell untersucht worden (37), daß nach Einbettung von fertig präparierten Phosphoren in homogen erstarrten Gläser auch in einer Schmelze noch die ursprünglich hereinbrachten Phosphoreszenzzentren erhalten seien. Das Linienfluoreszenzverfahren gestattet hier, die aus dem Verhalten der verwaschenen Spektren gewonnenen Schlüsse zu kontrollieren und zu berichtigen.

In allen Fällen (Abb. 28 gibt einige Beispiele einer größeren Zahl von Versuchen) zeigte sich, daß bei Einbettung fertiger Phosphore in homogenes Glas die ursprüngliche Struktur vollkommen verloren geht und sich die typischen Glasspektren ausbilden, daß also das Phosphoreszenzzentrum als solches vollkommen abgebaut wird und sich ganz der Glasstruktur einfügt. Nur wenn eine vollkommene Auflösung im Glas vermieden wird, so daß eine ungelöste Trübung zurückbleibt, sind Reste der ursprünglich hineingebrachten Phosphoreszenzzentren feststellbar.

β) Verdrängung in Phosphoreszenzzentren. Auch zur Untersuchung der Leuchtzentren in Leuchtstoffen, wie z. B. den LENARD-Phosphoren, eignen sich die Linienspektren sehr gut. Insbesondere ist es möglich, den *gleichzeitigen* Einbau verschiedener Atome mit Hilfe der Linienspektren zu verfolgen, da die Linien, auch wenn sie für jeden

Stoff über große Teile des Spektrums verteilt sind, sich doch nicht überdecken und so an geeigneten Linien jeder Stoff für sich verfolgt werden kann. So gelang es BRAUER (23) mit einer neuen Meßmethode an CaO-Phosphoren, denen *zwei* Seltene Erden als Leuchtstoffe zugesetzt worden waren, die jedem der beiden Leuchtstoffe zugehörigen Lichtsummen *einzel*n zu messen. Er konnte damit die gegenseitige Beeinflussung der beiden Phosphorogene, die, wie schon URBAIN (24) fand, trotz ihrer chemischen Ähnlichkeit vorhanden ist, messend verfolgen. Bei Sm—Pr-Mischphosphoren zeigt sich, daß das Verhältnis der Teillichtsummen keineswegs dem Mengenverhältnis der Leuchtstoffe entspricht, sondern daß die Lichtsumme des Pr diejenige des Sm unverhältnismäßig

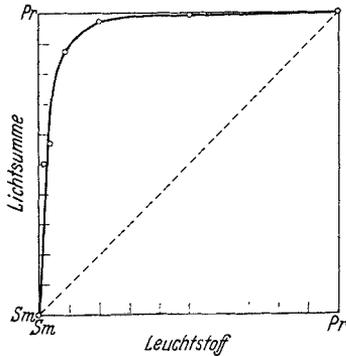


Abb. 29. Lichtsummenverhältnisse bei CaO-Pr-Sm-Mischphosphoren. Gestrichelte Linie = bei Fehlen von Beeinflussung zu erwartende Lichtsummen.

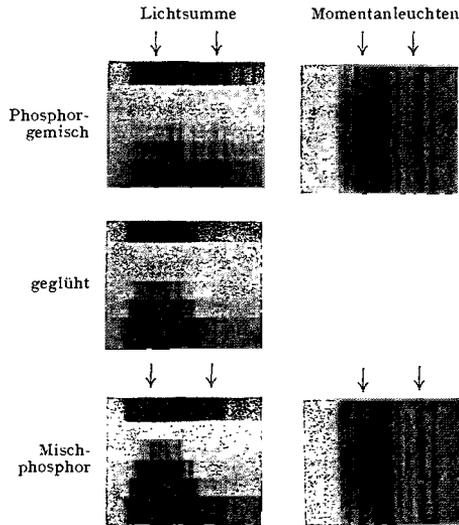


Abb. 30. Lichtsumme und Momentanleuchten bei Mischphosphoren und Phosphorgemischen. Linker Pfeil: Praseodymhauptlinie; rechter Pfeil: Samariumhauptlinie.

überwiegt (Abb. 29). Bemerkenswerterweise zeigen Beobachtungen des Momentleuchtens, daß das verdrängte Sm leuchtfähig bleibt (Abb. 30). Das mechanische Gemisch aus reinen CaOPr- und CaOSm-Phosphoren zeigt den Verdrängungseffekt nicht, die gespeicherte Energie ist also nicht in der Lage, von einem Kriställchen in ein anderes zu wandern. Hieraus folgt, daß die von TOMASCHEK (25) zuerst erkannte Energiewanderung im Phosphor als nicht durch Strahlung erfolgend nachgewiesen ist, wie schon durch die RIEHLSchen Versuche (26) sehr wahrscheinlich gemacht wurde.

c) **Anlagerungsprobleme in Mischkristallen.** Ein Beispiel für Vorgänge bei der Anlagerung eines Stoffes in gemischtem Grundmaterial geben die CaS—SrS-, Sm-Phosphore (28). Ihr Verhalten gibt für analoge Studien an Katalysatoren wertvolle Hinweise; aus diesem Grunde seien die Verhältnisse an diesem Beispiel eingehender erörtert. Es lassen sich dabei

zwei interessante Beobachtungen machen. In der Mischreihe mit steigendem Sr-Gehalt erhält man, je nach der Präparation zwei definierte Spektrenzüge, wie Abb. 31 an einem Ausschnitt zeigt. Es offenbart sich hier ein Einfluß der Vorgeschichte des Grundmaterials, indem der eine Kurvenzug bei Adsorption des Sm an CaS, der andere bei Adsorption an das SrS vor der Präparation eintritt. Bei Vermeidung dieser Adsorption kann ein reiner Mischtyp (Kreuz im Innern der Kurvenzüge bei 28% SrS) erhalten werden. Auffallend dabei ist, daß sich weitgehend

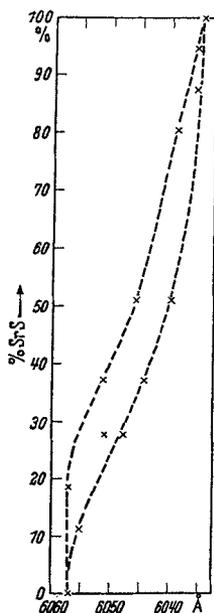


Abb. 31. Verschiebung der Hauptlinie der langwelligen Teilgruppe des Samariums in Calciumsulfidphosphor mit steigendem Strontiumsulfidgehalt. Auftreten von zwei verschiedenen Mischreihen.

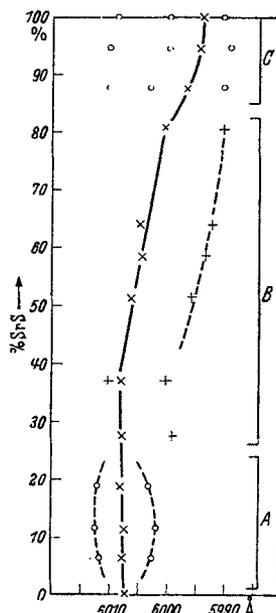


Abb. 32. Verschiebung und Veränderung der mittleren Teilgruppe des Samariumphosphoreszenzspektrums in Calciumsulfid mit wachsendem Strontiumsulfidgehalt.

*scharfe* Kurvenzüge ausbilden (s. auch V, d), daß also definierte Strukturen des Innenbaus auftreten.

Eine zweite Erscheinung läßt die genauere Verfolgung des Aufspaltungsbildes einer Teilgruppe erkennen (Abb. 32). Man findet, von reinem CaS ausgehend, zunächst ein Konstantbleiben der Hauptlinie (Typus A), dann das Gebiet der Mischkristalle (B) und in der Nähe des reinen SrS ein drittes Gebiet (C) starker Änderung. Im Typus A ist eine bemerkenswerte Änderung der Aufspaltungsbreite (gestrichelt) festzustellen.

Die aus diesem Verfahren abzulesenden Vorgänge sind folgende:

Das aktive gitterfremde Atom (im vorliegenden das Leuchtatom) wird in den LENARD-Phosphoren offenbar durch Anlagerungskräfte an größere Gitterbereiche gebunden.

Typus A: Die Konstanz der Hauptlinie zeigt an, daß keine Änderung der Bindungskräfte an das Zentrum erfolgt. Die Röntgenuntersuchung [RUMPF (29)]

zeigt ebenfalls bei scharfen Interferenzlinien gleichbleibende Gitterkonstante in diesem Gebiet. Es fügt sich also das Sr-Ion infolge seiner Deformierbarkeit zunächst gut in den Kristall ein. Das Fluoreszenzspektrum zeigt aber darüber hinausgehend ein zunächst starkes Ansteigen der Aufspaltung der Teilgruppe, also Auftreten starker unausgeglichener Felder. Man muß daraus schließen, daß die Sr-Ionen zunächst in bevorzugten Stellen eingebaut (adsorbiert?) werden, nämlich an solchen, die in der Nähe der Leuchtzentren, also vermutlich an stärker gestörten Stellen liegen [siehe auch die Beobachtungen von PAULI (30) über das Auftreten besonderer Phosphoreszenzemission bei Zugabe geringer Mengen von SrS- zu CaS-Phosphoren]. Es werden also anfänglich solche adsorbierte SrS-Moleküle auftreten, bis die Adsorptionsfähigkeit der Zentren erschöpft ist. Dies scheint schon bei einer ziemlich geringen Zahl von Anlagerungsmolekülen aufzutreten. Bei weiterer Zugabe von Sr S tritt der Überschuß derselben in das Gitter ein, wobei zunächst infolge der Deformierbarkeit des Sr-Ions die Gitterkonstante sich kaum ändert. Die große Konstanz der Lage der Hauptlinien scheint dabei anzuzeigen, daß die Sr-Ionen zunächst, wohl infolge der Oberflächenspannung, in das Innere gezogen werden, so daß außen in der für die Adsorption maßgebenden Schicht die Verhältnisse zunächst noch ungeändert bleiben. Diese Annahme des Hereinziehens der Sr-Atome wird im folgenden sehr gestützt durch die Untersuchung des C-Typus. Werden die Sr-Ionen immer zahlreicher, so bekommen sie (etwa von 1 Sr : 2 Ca) im Gitterverband einen den Ca-Ionen gleichwertigen Einfluß und das Gebiet der eigentlichen Mischkristalle beginnt. Die adsorbierten SrS-Moleküle verschwinden größtenteils von der Oberfläche des Zentrums, da dessen Oberfläche nun auch schon teilweise aus Sr-Ionen besteht; das für Typus A charakteristische Feld verschwindet und das  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ -Molekül gerät unter den Einfluß andersartiger Kräfte, die der gemeinsamen Wirkung des CaS und SrS entsprechen.

Es entsteht so der Typus B. Die Wellenlänge der Maxima ändert sich nun kontinuierlich parallel zur Änderung des Gitters der Mischkristalle, wobei aus den früher angegebenen Gründen bei geeigneter Präparation zwei Reihen — eine CaS- und eine SrS-Reihe — auftreten können.

Erst bei etwa 85 % SrS tritt mit dem C-Typus wieder etwas Neues auf. Um zum Verständnis des Schlußverlaufs zu kommen, gehen wir am besten vom reinen SrS aus. Die zukommenden Ca-Ionen werden nämlich an der Oberfläche der Zentren sich anlagern, da, wie Typus A gezeigt hat, Sr-Ionen in das Innere gehen, d. h. wir haben eine viel stärker als proportionale Verschiebung zu erwarten, ganz im Gegensatz zu Typus A. Das tritt nun tatsächlich auf, die Verschiebung im Typus C ist weitaus stärker als sogar in B. Ein Einfluß des Feldes der adsorbierten CaS-Moleküle ist, wenn auch in der Aufspaltungsbreite angedeutet, nur gering, da die Ca-Ionen an der Oberfläche sich in den Gitterverband einordnen können, was ja auch die starke Verschiebung der Wellenlängen bewirkt.

Genau die gleichen Ergebnisse zeigen Mischphosphore von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und BeO, in denen  $\text{Cr}^{+++}$  als Leuchtstoff wirksam ist (4). Schon bei einem Zusatz von 1 % BeO auf 99 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  treten auf beiden Seiten des Rubin-Dubletts ziemlich starke Linien auf, die analog den Begleitlinien bei den CaS--SrS·Sm-Mischphosphoren durch die Anlagerung der  $\text{Be}^{++}$ -Ionen an die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ·Cr-Komplexe und die dadurch entstehende Verzerrung der Felder bedingt sind.

Wie dieses Beispiel zeigt, lassen sich also Einbauvorgänge in festen Körpern in einem Maße verfolgen, das über die durch Röntgenspektren erzielbaren Aufschlüsse wesentlich hinausgeht.

d) Probleme des Innenbaus. Wie schon die in Abschnitt V, c dar-  
gelegten Verhältnisse zeigen, sind die Einlagerungserscheinungen in

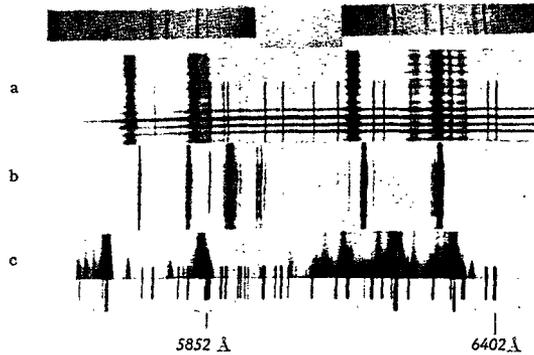


Abb. 33. Phosphoreszenzspektren des  $\text{Sm}^{+++}$  in  $\text{MgO}$  verschiedener Herstellungsart (Kathodenstrahlerregung bei  $-180^\circ$ ). a aus Magnesia usta; b aus  $\text{MgSO}_4$ ; c aus  $\text{MgCl}_2$ . Die Röntgenspektren der drei Oxyde (oben) sind identisch. Vergleichsspektrum: Neon.

festen Körpern von der Vorgeschichte abhängig. Dies wird besonders deutlich an den folgenden Beispielen (31).

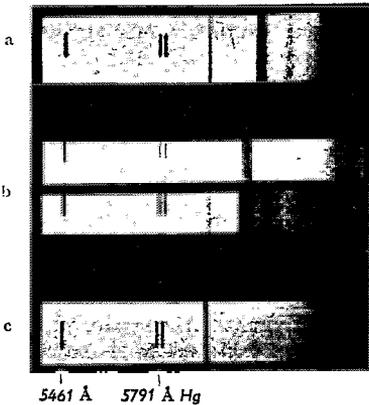


Abb. 34. Phosphoreszenzspektren des  $\text{Eu}^{+++}$  in  $\text{MgO}$  verschiedener Herstellungsart (Kathodenstrahlerregung bei  $-180^\circ$ ). a aus  $\text{MgSO}_4$ ; b aus  $\text{MgCl}_2$  (verschieden belichtet); c aus Magnesia usta. Die Röntgenspektren der drei Oxyde sind identisch. Vergleichsspektrum: Hg.

Es ist, wie bereits in der Einleitung erwähnt, eine oft gemachte Erfahrung, daß Stoffe, die chemisch und auch röntgenographisch identische Zusammensetzung haben, doch je nach ihrer Vorgeschichte verschiedene Eigenschaften in ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit, insbesondere aber in ihrer katalytischen Wirksamkeit haben. Diese Verhältnisse lassen sich in manchen Fällen durch das Linienfluoreszenzverfahren verfolgen.

Man kann z. B. das  $\text{MgO}$  aus verschiedenen Ausgangsmaterialien, z. B. aus Karbonat, Nitrat, Chlorid durch geeignete Glühprozesse herstellen, wobei sich Produkte erhalten lassen, die analytisch keine nachweisbaren Mengen der in der Ausgangssubstanz vorhandenen Anionen enthalten und die auch röntgenographisch identisch sind.

Bereitet man das Oxyd aus diesen verschiedenen Ausgangsmaterialien mit Spuren von Samarium oder Europium (0,1 bis 1%) als Indikator, so zeigen die so erhaltenen Oxyde, trotz ihrer röntgenographischen Identität, überraschenderweise vollkommen verschiedene Spektren. Besonders wichtig ist, daß diese Phosphoreszenzspektren *vollkommen*

scharf sind (Abb. 33 und 34), daß also nicht etwa Störungen im Kristallbau vorliegen, sondern daß ganz definierte verschiedene Formen des „Innenbaues“ eintreten, die sich durch das ganze Oxyd vollkommen gleichmäßig ausbilden. Es wirft dies ein bezeichnendes Licht auf die streng selektive Wirksamkeit, die man bei Katalysatoren durch die Art ihrer Herstellung erzielen kann.

**e) Struktur der Lösungen.** Auch die Strukturen von Flüssigkeiten können durch das Linienfluoreszenzverfahren mit gutem Erfolg unter-

sucht werden (32). Besonders geeignet ist hierfür die scharfe Europiumlinie bei etwa 5790 Å, die es infolge ihrer stets einfachen Struktur ermöglicht, etwaige verschiedene Komplexe in der Flüssigkeit nebeneinander nachzuweisen. So tritt z. B. bei konzentrierten Eu-Nitratlösungen (Äquivalentverdünnung  $V < 0,1$ ) eine etwa  $12 \text{ cm}^{-1}$  breite Linie auf. Bei größerer Verdünnung ( $V > 5$ ) liegt diese Linie um etwa  $8 \text{ cm}^{-1}$  nach kürzeren Wellen und ist etwas schärfer. Bei dazwischenliegenden Konzentrationen treten beide Linien nebeneinander auf. Setzt man einer verdünnten Lösung, die nur die einfache, kürzerwellige Linie zeigt, eine größere Menge  $\text{NaNO}_3$  zu, so treten wiederum beide Linien nebeneinander auf (Abb. 35). Diese beiden Linien sind also zwei verschiedenen Komplexen zuzuschreiben. Ähnliches Verhalten zeigen auch die Lösungen anderer Salze, z. B. das Eu-Azetat, wo bei verschiedenen Konzentrationen sogar drei verschiedene Linien (zum Teil nebeneinander) beobachtet werden. Zweifellos gehört jede dieser Linien einem gutdefinierten Lösungskomplex an, und zwar ist das Eu-Ion in konzentrierteren Lösungen fester gebunden als in verdünnten, was aus der längerwelligen Lage der entsprechenden Linie nach dem in Abschnitt IIIa Gesagten ersichtlich ist. Noch längerwellig ist die Lage dieser Linie im festen Salz, wo auch die Bindung des Eu-Ions fester ist (s. Abb. 26).

Mischt man verschiedene Lösungsmittel, z. B. Wasser und Alkohol oder Wasser und Dioxan, so treten, entsprechend den verschiedenen Komplexen, ebenfalls mehrere Linien nebeneinander auf (Abb. 35 e) (33).

Will man über die Symmetrie dieser Komplexe etwas aussagen, so muß man die längerwelligen Liniengruppen des Eu bei etwa 5920 und 6160 Å untersuchen, die Übergängen auf Terme höherer  $J$ -Werte entsprechen,

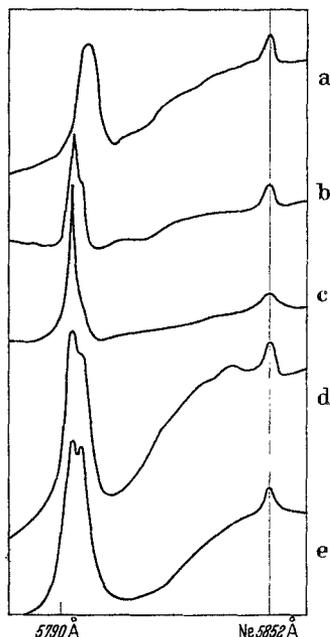


Abb. 35. Photometerkurve der Nulllinie von  $\text{Eu}^{++}$ . a in konzentrierter, b in mäßig, c in stark verdünnter Lösung (von Europiumnitrat); d in verdünnter Lösung nach Zugabe von  $\text{NaNO}_3$ ; e in einer Mischung von Wasser mit Alkohol.

deren Aufspaltung von der Symmetrie der umgebenden Felder abhängt. Vergleicht man die Spektren der Lösungen verschiedener Salze mit den Spektren dieser Salze (34), so zeigt sich eine weitgehende Analogie (s. Abb. 36). Dies ist so zu deuten, daß die Komplexe in der Flüssigkeit eine ähnliche Symmetrie wie in den entsprechenden kristallwasserhaltigen Salzen besitzen. Auffallend ist dabei, daß die Unterschiede beim Vergleich der Lösungen verschiedener Salze (z. B. Eu-Sulfat und Eu-Azetat) auch bei relativ hohen Verdünnungen (bis zu  $\frac{1}{60}$  Grammatom im Liter) noch beobachtbar sind. Daraus ist zu schließen, daß diese Unterschiede in der Symmetrie der Komplexe auch noch bei diesen Verdün-

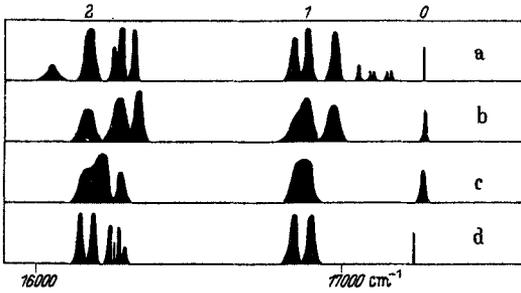


Abb. 36. Fluoreszenzspektren von Lösungen und Bodenkörper verschiedener Europiumsalze. a  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , fest; b  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$  wässrige Lösung; c Eu-Azetatlösung; d Eu-Azetat +  $4\text{H}_2\text{O}$ , fest.

Die oben stehenden Zahlen geben die Quantenzahlen  $J$  des unteren Terms an.

nungen vorhanden sind, obwohl hier auf ein Eu-Ion etwa 9000 Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  kommen.

Der Unterschied in der Symmetrie dieser Komplexe äußert sich auch in relativen Intensitätsunterschieden verschiedener Liniengruppen innerhalb eines Spektrums. So tritt z. B. die scharfe Nullinie des Eu in verdünnter Chloridlösung

nur sehr schwach im Vergleich zur Liniengruppe bei  $5920 \text{ \AA}$  auf, während sie in verdünnter Azetatlösung noch mit großer relativer Intensität beobachtbar ist. Es wurde bereits in Abschnitt III, c darauf hingewiesen, daß die relativen Intensitäten verschiedener Liniengruppen stark von der Symmetrie der umgebenden Felder abhängig sind.

f) **Einheitlichkeit der Körper.** Die Tatsache der Nichtaufspaltung der Nullinie des Europiums macht diese sehr geeignet, die Einheitlichkeit von Körpern festzustellen, indem man Spuren von Europium in sie einbettet. Jede Beimengung eines Anteiles anderer Struktur oder Zusammensetzung macht sich sofort durch Vervielfachung der Nullinie bemerkbar. Es ist dies z. B. ein willkommenes Hilfsmittel bei Untersuchungen über Hydratation, wo die Existenz oder Beimengung verschiedener Hydrate auch bei durch Makroanalyse scheinbar einheitlicher Zusammensetzung sich sofort bemerkbar macht, wie bei den Präparationen der im Vorangehenden behandelten Salze mehrfach festgestellt wurde. Auch für die Untersuchung vieler organischer Stoffe ist durch Anwendung der Azetonylazetonate, die sich in organischen Lösungsmitteln auflösen lassen, die Möglichkeit der Prüfung auf Einheitlichkeit gegeben. Auf diesem Gebiete der physikalischen Analyse stehen noch weite Anwendungsmöglichkeiten offen.

## VI. Zusammenfassung.

Im Vorliegenden ist das Prinzip und die Anwendung einer Methode beschrieben worden, die es gestattet, die in der Umgebung eines Leuchtatoms auftretenden elektromagnetischen Felder der Umgebung in ihrer Symmetrie und Stärke zu bestimmen. Die bereits vorliegenden Ergebnisse zeigen die Mannigfaltigkeit der Anwendungsgebiete, die sich noch wesentlich und nach bereits vorliegenden Versuchen auch in technischer Richtung erweitern lassen. Es ist zu erwarten, daß eine Vertiefung der theoretischen Betrachtungen zu einer Aufklärung der Auswahlregeln der Energieübergänge und damit zu einer weiteren Verfeinerung der Methode führen wird. Besonders wertvoll dürfte aber die Methode zur Aufklärung der Probleme des Innenbaues sein und ferner ganz allgemein eine Ausdehnung auf die quantitative Bestimmung der Größe der elektrischen Felder im Innern der Körper gestatten.

Ich möchte auch an dieser Stelle denen, die mich bei der Abfassung dieser Zusammenstellung unterstützt haben, herzlich danken, insbesondere Herrn Dozent Dr. DEUTSCHBEIN für die wertvolle Unterstützung bei der Abfassung einiger Abschnitte und bei der Auswahl und Herstellung der Abbildungen.

### Literaturverzeichnis.

1. Siehe z. B. A. HEDVALL: Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. Leipzig 1938. Ferner W. JOST. Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Dresden 1937. Siehe auch R. FRICKE: *Angew. Chem.* **51**, 863 (1938).
2. Z. B. R. FRICKE: *Z. Elektrochem.* **46**, 491 u. 641 (1940).
3. REGLER, F.: *Grundzüge der Röntgenphysik*, S. 240. Berlin-Wien 1937.
4. DEUTSCHBEIN, O.: *Ann. Physik* [5] **14**, 712 (1932). — *Physik. Z.* **33**, 874 (1932). — *Z. Physik* **77**, 489 (1932).
5. TOMASCHEK, R.: *Physik. Z.* **33**, 878 (1932). — GOBRECHT, H.: *Ann. Physik* **28**, 673 (1937); **31**, 182, 600 (1938).
- 5a. AOYAMA, KIMURA u. NISHINA: *Z. Physik* **44**, 810 (1937).
6. GOBRECHT, H.: *Z. ges. Naturwiss.* **1937**, 351.
7. CHATTERJEE, N.: *Z. Physik* **113**, 96 (1939).
8. GIBBS, WILBER u. WHITE: *Physic. Rev.* **29**, 790 (1927).
9. LAPORTE, O.: *Handbuch der Astrophysik*, Bd. 3/2, S. 644. 1930.
10. GOBRECHT, H.: *Ann. Physik* **31**, 755 (1938).
11. LANGE, H.: *Ann. Physik* **31**, 609 (1938).
12. TOMASCHEK, R.: *Z. Elektrochem.* **36**, 737 (1930).
13. JOOS, G. u. H. EWALD: *Götting. Nachr. II* **3**, 71 (1938). — EWALD, H.: *Ann. Physik* **34**, 209 (1939).
14. TIEDE, E. u. E. WEISS: *Chem. Ber.* **65**, 364 (1932).
15. DEUTSCHBEIN, O.: *Ann. Physik* **20**, 828 (1934).
16. ROSENTHAL, G.: *Glastechn. Ber.* **18**, 155 (1940).
17. SCHMIDT, F.: *Ann. Physik* **12**, 211 (1932). — SCHELLENBERG, O.: *Ann. Physik* **13**, 249 (1932).
18. DEUTSCHBEIN, O.: *Ann. Physik* **36**, 183 (1939).

19. BETHE, H.: *Ann. Physik* **3**, 133 (1929).
20. WIGNER, E.: *Z. Physik* **43**, 624 (1927).
21. HUND, F.: *Z. Physik* **43**, 788 (1927). — *Handbuch der Physik*, Bd. 24/1.
22. EWALD, H.: *Z. Physik* **110**, 428 (1938).
23. BRAUER, P.: *Ann. Physik* **36**, 97 (1939). — *Z. Physik* **114**, 245 (1939).
24. URBAIN: *Ann. de Chim. (8)* **18**, 350 (1909).
25. TOMASCHEK, R.: *Sitzgsber. Ges. Naturwiss. Marburg* **63**, 119 (1928).
26. RIEHL, N.: *Z. angew. Chem.* **51**, 300 (1938).
27. TOMASCHEK, R.: *Ann. Physik* **75**, 142 (1924).
28. — u. H.: *Ann. Physik* **84**, 1047 (1928).
29. RUMPF, E.: *Ann. Physik* **84**, 313 (1927).
30. PAULI: *Sitzgsber. Heidelberg. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl.* **1911**, 1. Abh., 17.
31. TOMASCHEK, R.: *Trans. Farad. Soc.* **35**, 148 (1939). — TOMASCHEK, R. u. O. DEUTSCHBEIN: *Ann. Physik* **16**, 930 (1933). Ferner unveröffentlichte Ergebnisse einer Arbeit von H. KELLER.
32. DEUTSCHBEIN, O. u. R. TOMASCHEK: *Ann. Physik* **29**, 311 (1937).
33. Zum Teil noch nicht veröffentlichte Untersuchungen von K. H. GEYER.
34. DEUTSCHBEIN, O.: *Z. ges. Naturwiss.* **1938**, 237.
35. RANDALL, J. T., H. P. ROOKSBY u. B. S. COOPER: *Z. Kristallogr.* **75** 196 (1930) und *J. Soc. Glass Technol.* **14**, 219 (1930).
36. TOMASCHEK, R. u. O. DEUTSCHBEIN: *Glastechn. Ber.* **16**, 155 (1938).
37. DOBISCHEK, D.: *Diss. Univ. Berlin* 1934.

# Die Schlierenverfahren und ihre Anwendungen.

Von HUBERT SCHARDIN, Berlin.

Mit 127 Abbildungen, davon 15 mehrfarbigen auf 2 Tafeln.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Die Definition einer Schliere . . . . .	304
2. Das Wesen der Schlierenverfahren . . . . .	304
3. Das Sehen von Schlieren mit dem bloßen Auge . . . . .	305
I. Schlierenverfahren mit optischer Abbildung des Objekts . . . . .	307
4. Schlierenverfahren Nr. 1 . . . . .	307
5. Schlierenverfahren Nr. 2 . . . . .	308
6. Schlierenverfahren Nr. 3 . . . . .	309
7. Schlierenverfahren Nr. 4 . . . . .	310
8. Schlierenverfahren Nr. 5 . . . . .	314
9. Schlierenverfahren Nr. 6. Die TOEPLERSche Anordnung . . . . .	316
10. Über die Messung der Lichtablenkung bei dem TOEPLERSchen Schlierenverfahren . . . . .	323
11. Die Empfindlichkeit des TOEPLERSchen Schlierenverfahrens . . . . .	326
12. Die in der TOEPLERSchen Schlierenanordnung auftretenden Beugungserscheinungen . . . . .	329
13. Schlierenverfahren Nr. 7. Das Gitterblendenverfahren . . . . .	342
14. Schlierenverfahren Nr. 8 . . . . .	346
15. Weitere Möglichkeiten für Schlierenanordnungen mit optischer Abbildung des Objekts. . . . .	347
II. Schlierenverfahren ohne optische Abbildung des Objekts . . . . .	349
16. Das direkte Schattenverfahren (Schlierenverfahren Nr. 11). . . . .	349
17. Schlierenverfahren Nr. 12: Die Umkehr des direkten Schattenverfahrens . . . . .	360
18. Anordnungen, die eine quantitative Auswertung des direkten Schattenverfahrens ermöglichen. . . . .	362
III. Theoretische Grundlagen für die quantitative Auswertung . . . . .	366
19. Die Ermittlung der Brechzahl aus der Lichtablenkung in einer Schliere . . . . .	366
20. Die Ermittlung der anderen Zustandsgrößen . . . . .	372
21. Die Ermittlung der Oberflächenform von Flachglas oder von spiegelnden Flächen . . . . .	377
IV. Die Anwendungen der Schlierenverfahren . . . . .	378
22. Die Untersuchung von Linsen und Hohlspiegeln . . . . .	379
23. Die Untersuchung von Flachglas . . . . .	380
24. Thermo-hydrodynamische Strömungsvorgänge in Gasen . . . . .	385
25. Die Anwendung der Schlierenverfahren in der Ballistik . . . . .	391
26. Anwendungen in der Strömungsforschung . . . . .	400
27. Die Entstehung und Ausbreitung von Wellen . . . . .	405

	Seite
28. Verbrennungs- und Detonationsvorgänge . . . . .	418
29. Diffusion . . . . .	425
30. Ergebnisse der Ultrazentrifugentechnik . . . . .	427
31. Anderweitige Anwendungen . . . . .	433
32. Literaturverzeichnis . . . . .	435

**1. Die Definition einer Schliere.** Wenn sich in einem durchsichtigen, homogenen Medium Stellen befinden, an denen der Brechungsindex ein wenig von dem Normalwert abweicht, so nennt man diese Stellen „Schlieren“. In ihnen wird durchfallendes Licht um kleine Winkelwerte abgelenkt. Die Größe der Ablenkung hängt nicht nur von der Änderung  $\Delta n$  der Brechzahl in der Schliere ab, sondern auch von der Form derselben. Eine Lichtablenkung tritt ja auch auf, wenn gar keine Änderung des Brechungsindex vorliegt, sondern wenn nur z. B. die Form der Oberfläche einer Glasplatte um geringe Werte von ihrem Sollwert abweicht. Im Gegensatz zu der in der Glastechnik üblichen Definition der Schlieren, die nur Stellen mit geänderter Brechzahl als solche verstehen will, sei hier der Begriff derselben wesentlich weiter gefaßt:

*Die Ursache für jede auf ein verhältnismäßig kleines Gebiet beschränkte irreguläre Ablenkung des Lichtes werde als Schliere bezeichnet.*

In diesem Sinne stellt z. B. auch eine laufende Schallwelle, wenn sie intensiv genug ist, um eine nachweisbare Lichtablenkung hervorzurufen, eine Schliere dar.

Ebenso sollen die bei Maschinenglas auftretenden Ziehstreifen, die nur auf einer Dickenänderung beruhen, als Schlieren angesprochen werden. Hat eine Spiegelglasscheibe jedoch einen Keilfehler, d. h. sind ihre beiden Flächen zwar eben, aber nicht zueinander parallel, so ist das trotz geringer Lichtablenkung keine Schliere, weil die Ablenkung sich nicht auf ein kleines Gebiet beschränkt.

Andere Beispiele für Schlieren sind: Die von Heizkörpern aufsteigende warme Luft; die Inhomogenitäten bei der Lösung von Salzen in Flüssigkeiten oder beim Mischen zweier Gase; Kopf- und Schwanzwelle sowie der Wirbelkanal eines fliegenden Geschosses u. a.

**2. Das Wesen der Schlierenverfahren.** Die Schlierenverfahren nun dienen zur Sichtbarmachung, Beobachtung, photographischen oder auch photoelektrischen Registrierung und Vermessung geringer Lichtablenkungen. Früher konnte man mit ihnen nur das Vorhandensein und die Lage von Schlieren nachweisen, heute ist man jedoch in der Lage, die Größe der Lichtablenkung quantitativ zu messen und kann daraus in gewissen einfachen Fällen auf den physikalischen Zustand in der Schliere schließen.

Die Schlierenverfahren können darüber hinaus überall dort mit Vorteil zur Anwendung gelangen, wo es sich um irgendwelche sonstigen kleinen Lichtablenkungen handelt, die erfaßt werden sollen, wie z. B. zur Untersuchung der Verformung einer spiegelnden Fläche — an der man das Licht reflektieren läßt — unter der Einwirkung bestimmter Kräfte.

3. Das Sehen von Schlieren mit dem bloßen Auge. Der Begriff der Schliere entstammt unserem normalen Erfahrungsbereich. Man sieht mit dem bloßen Auge die Schlieren in einer Fensterscheibe, über einem Heizkörper oder über dem Bahndamm an einem heißen Sommertag u. dgl. m. Zu ihrer Erkennung ist also nicht immer die Zuhilfenahme eines physikalischen Apparates notwendig. Worauf beruht nun das Sehen einer Schliere mit dem bloßen Auge? Nehmen wir ein Stück einer schlierigen Glasscheibe in die Hand und versuchen wir dieses so zu halten, daß man die Schlieren möglichst deutlich sieht. Blickt man durch die Scheibe

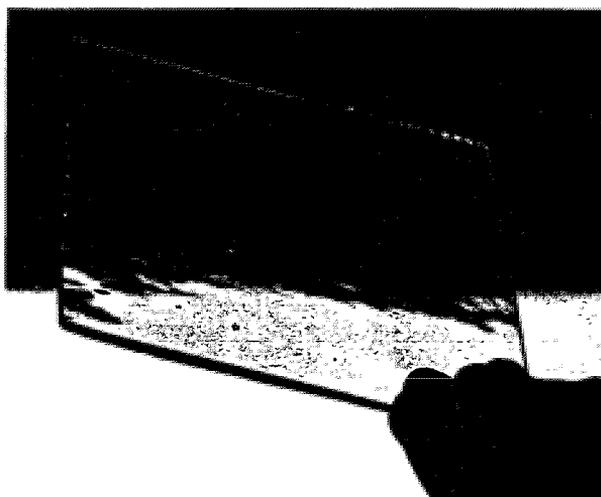


Abb. 1. Beim Beobachten der Schlieren in einer Glasplatte hält man das Auge so, daß sich diese vor der Grenze zwischen einer hellen und einer dunklen Fläche befindet.

hindurch gegen den gleichmäßig leuchtenden Himmel, so erkennt man nichts; durch zwangloses Probieren kommt man dazu, die Scheibe so zu halten, daß sie sich vor der Begrenzungslinie einer dunklen und einer hell leuchtenden Fläche befindet. Dann sind an dieser Stelle der Scheibe die Schlieren recht deutlich zu erkennen, da nämlich infolge der Lichtablenkung in den Schlieren vor dem dunklen Hintergrund noch helle Stellen und ebenso vor dem hellen Hintergrund noch dunkle Stellen zu erkennen sind (s. Abb. 1). Beim Hin- und Herschieben der Scheibe können so auf ihrer ganzen Fläche die Schlieren deutlich beobachtet werden. Infolge der Lichtbrechung in den Schlieren werden also gerade Kanten, die man durch die Glasscheibe hindurch sieht, verzerrt. Das macht sich bei Fensterscheiben unangenehm bemerkbar. Beim Hindurchsehen durch mit starken Fehlern behaftete Fensterscheiben erscheint so z. B. eine gerade Fahnenstange geknickt (s. Abb. 2). Bewegt man das Auge, so führt sie scheinbare Bewegungen aus, weil dabei die zur Abbildung im Auge beitragenden Lichtstrahlen durch immer andere Stellen

im Glase gehen, die eine jeweils andere Lichtablenkung verursachen. Auf diese Weise machen sich die Schlieren zwar gut bemerkbar, man gewinnt aber trotzdem kein klares Bild von ihnen, da man erstens nicht gleichzeitig auf den zu beobachtenden Gegenstand und die Glasplatte akkommodieren kann und zweitens bei einer bestimmten Stellung

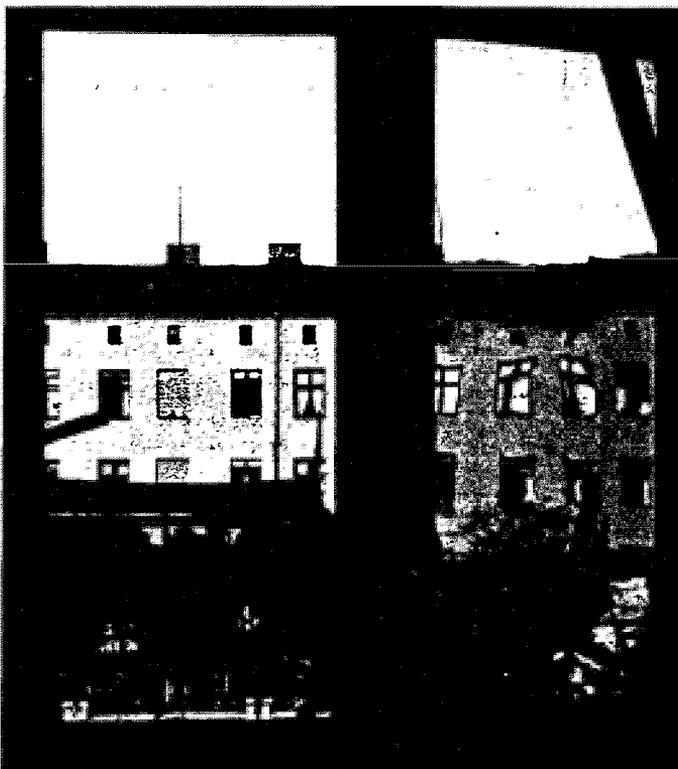


Abb. 2. Beim Hindurchsehen durch mit Fehlern behaftete Fensterscheiben erscheinen gerade Linien geknickt.  
(Links geöffnet, rechts Blick durch ein Doppelfenster.)

des Auges nur an einigen Stellen das Vorhandensein der Schlieren zu erkennen ist.

Über einem heißen Körper aufsteigende Warmluftschlieren machen sich gleichfalls durch die Verzerrungen des Hintergrundes bemerkbar. Die Bewegung der Schlieren selbst verursacht in diesem Falle trotz ruhenden Auges das „Flimmern“.

Lassen sich so wenigstens die groben Schlieren auch mit bloßem Auge erkennen, so ist doch zu ihrer eindeutigen Beobachtung und erst recht, wenn es sich um geringe Ablenkungen handelt oder wenn eine quantitative Auswertung vorgenommen werden soll, der Aufbau einer besonderen Schlierenapparatur unerlässlich.

## I. Schlierenverfahren mit optischer Abbildung der Schliere.

4. Schlierenverfahren Nr. 1. Es lassen sich außer dem TOEPLERSchen Schlierenverfahren und dem DVORAKSchen direkten Schattenverfahren, die bisher im allgemeinen als *die* Schlierenverfahren angesehen wurden, eine ganze Reihe weiterer Methoden zur Sichtbarmachung von Schlieren angeben. Diese seien hier mit fortlaufenden Nummern versehen. Nicht allen diesen Verfahren kommt eine große Bedeutung zu, da aber die Art der Anwendungen der Schlierenverfahren so überaus mannigfaltig ist, wird doch ab und zu der Fall eintreten, daß sich gerade ein bestimmtes dieser Verfahren besonders gut eignet. Außerdem erschien es auch aus systematischen Gründen zweckmäßig, diese Verfahren, die zum größten Teil anderweitig bisher nicht veröffentlicht sind, hier aufzunehmen.

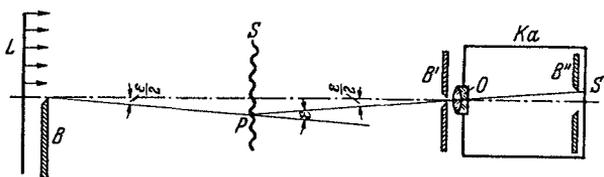


Abb. 3. Schema für die Art der Beobachtung von Schlieren mit dem bloßen Auge (Schlierenverfahren Nr. 1).

Die Nachbildung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Art, wie man Schlieren mit dem bloßen Auge gewöhnlich wahrnimmt, führt zu folgender Anordnung (Schlierenverfahren Nr. 1).

In Abb. 3 ist  $S$  die zu untersuchende Schliere, die mit Hilfe des Objektivs  $O$  in der Ebene  $S'$  abgebildet wird. Sie wird von dem Licht der leuchtenden Fläche  $L$  durchstrahlt.  $B$  ist eine geradlinige Kante, die die Lichtquelle genau in der optischen Achse begrenzt, so daß diese nur oberhalb davon frei strahlen kann. Die Kamera  $Ka$  entspricht dem Auge,  $B$  einer dunklen Kante vor dem hellen Himmel ( $L$ ). Was für ein Bild wird man in  $S'$  erwarten? Die untere Hälfte in  $S'$  wird hell erscheinen, da sie Licht von  $L$  erhält, die obere dagegen dunkel. Der Übergang ist nicht ganz scharf, da — infolge der endlichen Apertur der Abbildung —  $B$  tiefenunschärf abgebildet werden muß. Bringt man vor  $O$  eine Spaltblende  $B'$  an, so kann man durch Zuziehen derselben den Übergang verschärfen. Jetzt erfolgt aber außerdem eine Lichtbrechung in der Schliere, d. h. im Bild wird der Übergang hell-dunkel nicht geradlinig verlaufen, sondern je nach der Art der Schliere mehr oder weniger stark gebogen, bzw. es werden bereits im hellen Teile dunkle Stellen vorhanden sein und umgekehrt helle Stellen im dunklen Teil. Zum Beispiel liegt das Bild des Punktes  $P$  der Schliere im dunklen Teil, da dieser vor der Blende  $B$  liegt. Erfolgt aber in  $P$  eine Lichtablenkung um den Winkel  $\varepsilon$ , so trägt gerade noch Licht der Lichtquelle  $L$  zur Abbildung dieses Punktes bei und er erscheint hell. Im Übergangsbereich hell-dunkel werden also

die Schlieren sichtbar. Die Abb. 1 ist nach diesem Verfahren aufgenommen worden. Blendet man jetzt dieses schmale aber seitlich ausgedehnte Gebiet mit einer Blende  $B''$  aus und bewegt man  $B''$  gemeinsam mit  $B$  so, daß sich beide um den hinteren Hauptpunkt des Objektivs drehen, so sind nacheinander die Schlieren des ganzen Objektes sichtbar. Die Bewegung der Blenden ist identisch mit dem Abtasten einer Schliere mit dem bloßen Auge, wie es vorhin beschrieben wurde. Eine photographische Aufnahme wäre nach diesem Verfahren bei ruhenden Objekten einfach durchzuführen. Für eine stationäre Beobachtung der ganzen Fläche müßte die Bewegung so schnell erfolgen, daß noch ein ruhiger Eindruck für das Auge entsteht, was sich sicher unter Verwendung eines elektrischen Antriebsmotors erreichen ließe.

Bei bewegten Vorgängen muß die Bewegung der Blenden entsprechend schneller erfolgen. Diese Forderung ließe sich jedoch nur bis zu einer gewissen Geschwindigkeit der Vorgänge im Objekt in dieser Weise erfüllen.

**5. Schlierenverfahren Nr. 2.** Im Schlierenverfahren Nr. 1 wurde mit einer Hell-Dunkel-Kante gearbeitet, dadurch wurden die Schlieren längs eines schmalen Streifens sichtbar gemacht. Eine Untersuchung des gesamten Bildfeldes konnte

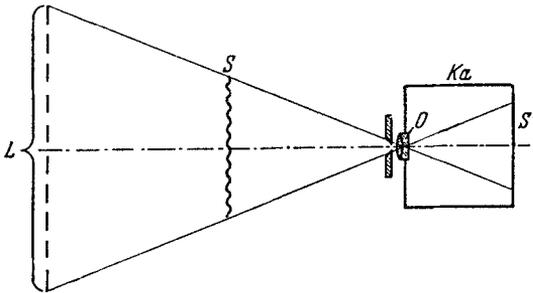


Abb. 4. Schematische Anordnung für das Schlierenverfahren Nr. 2.

durch eine Bewegung der Leuchtkante in Verbindung mit einer entsprechenden Ausblendung im Bild erreicht werden. Es liegt nahe, statt dessen eine große Anzahl von einzelnen Kanten zu verwenden (Abb. 4).

In dieser Anordnung wären die Schlieren, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, längs jeder Kante sichtbar. Das Gesichtsfeld ist von Streifen durchzogen, die mehr oder weniger verbogen sind. Es wird Fälle geben, wo sich diese einfache Anordnung unmittelbar anwenden läßt. Die Abb. 5 a und 5 b geben zwei mit Hilfe dieses Verfahrens gewonnenen Aufnahmen wieder. Es sind auf ihnen die Fehler in einer Glasplatte und in einem Becherglas gut erkennbar. (Vgl. 126).

Um die Streifen herauszubekommen, kann folgendermaßen vorgegangen werden: Man belichtet zunächst in der gleichen Anordnung — jedoch ohne Schlieren — eine photographische Platte; diese soll nach der Entwicklung und Trocknung zum Abdecken der Lichtstreifen dienen, wird also justiert in der Kamera angebracht; auf ihr liegt dann — Schicht gegen Schicht — die zu belichtende Platte. Auf diese Weise erhält man ohne Schlieren vollkommene Dunkelheit. Durch die Schlieren wird Licht über die schwarzen Streifen der Deckplatte herausgehoben und man bekommt an diesen Stellen Aufhellung. Man würde dasselbe

Resultat erhalten, wenn man die mit den Streifen versehene Deckplatte beim Kopieren zwischen dem Originalnegativ und dem Photopapier verwenden würde.

Wenn die Ablenkung jedoch größer als eine Streifenbreite ist, wird auch das abgelenkte Licht wieder abgeblendet. Das muß bei der

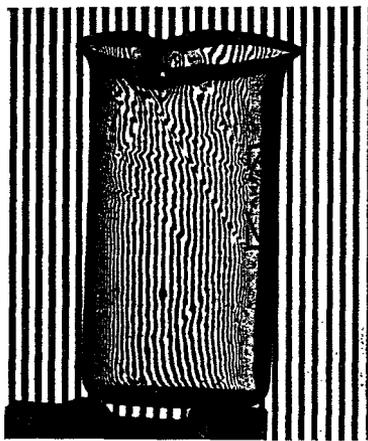
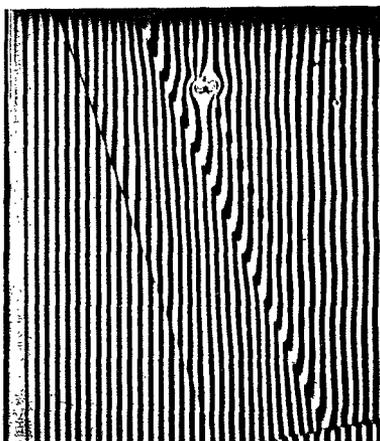


Abb. 5 a.

Abb. 5 b.

Abb. 5 a und b. Aufnahmen nach dem Schlierenverfahren Nr. 2: a Flachglasscheibe. b Becherglas.

Diskussion der erhaltenen Bilder berücksichtigt werden, sowie die Tatsache, daß keine stetige Abbildung der Schlieren erfolgt.

6. Schlierenverfahren Nr. 3. Das Prinzip des Aufbaus der Schlierenanordnung Nr. 2 läßt noch eine andere Art der Sichtbarmachung von

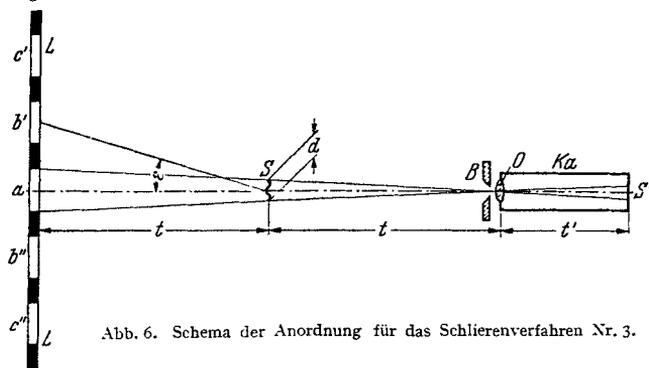


Abb. 6. Schema der Anordnung für das Schlierenverfahren Nr. 3.

Schlieren zu. Es sei in Abb. 6 *a* eine in weißem Licht leuchtende Fläche, während *b'*, *b''*, *c'*, *c''* usw. in voneinander verschiedenem bunten Licht leuchtende Flächen darstellen. Das Prüfobjekt *S* sei nur so groß, daß es — von *B* aus gesehen — nicht über die Fläche *a* hinausragt. Die Entfernungen *LS* und *SB* seien der Einfachheit halber gleich groß ( $=t$ ) gemacht. Lenkt jetzt z. B. die Mitte der Schliere das dort einfallende

Licht um den Winkel  $\varepsilon$  ab, so erhält — von  $B$  aus gesehen — die Mitte des Objekts Licht von der Fläche  $b'$ , erscheint also in farbigem Licht. Es entspricht so jeder Farbe eine bestimmte Ablenkung des Lichts im Objekt. Liegt eine bestimmte Ausdehnung des Objekts vor, so muß entsprechend Abb. 6 die weiß leuchtende Fläche  $a$  doppelt so groß sein; wird zudem eine bestimmte Empfindlichkeit der Anordnung verlangt (d. h. bei einem bestimmten Winkel  $\varepsilon$  muß die erste Farbe im Objekt erscheinen), so ergibt sich daraus die Entfernung  $t$ . Im Prinzip wäre es möglich, die Anordnung für große Objekte und große Empfindlichkeiten zu verwenden, allerdings werden dann außerordentlich lange Lichtwege erforderlich.

Beispielsweise sei verlangt

$$d = 25 \text{ cm,}$$

$$\varepsilon = 0,00291 = 10 \text{ min.}$$

Damit ergibt sich

$$t = \frac{3 \cdot 25}{0,00291} \text{ cm} = 258 \text{ m.}$$

Praktisch ist die gleiche Anordnung bei einer Erscheinung des täglichen Lebens vorhanden. Wenn man sich z. B. bei Sonnenuntergang mit dem Auto einer Stadt nähert, so leuchten teilweise die Fenster der Häuser im reflektierten Sonnenlicht auf. Ist der Blickwinkel, unter dem ein Fenster erscheint, kleiner als der Blickwinkel der Sonne (d. h. ist die Entfernung groß genug), so würde das Fenster gleichmäßig hell leuchten, wenn die reflektierende Glasfläche genügend eben wäre; an allen Stellen, an denen die unregelmäßigen Ablenkungen einen bestimmten Wert (rund  $\frac{1}{2}$  Grad = Blickwinkel der Sonne) überschreiten, erscheint die Fensterscheibe dunkel. Die Sonnenscheibe entspricht der Fläche  $a$  der Abb. 6.

Einen ähnlichen Fall hat man, wenn man von einem Boot aus die Spiegelungen der Sonne in den Wellen beobachtet. Eine kinematographische Aufnahme dieser Spiegelercheinung könnte zur Ausmessung der Wellenform dienen.

Die farbige Aufnahme einer stark schlierigen Glasplatte nach diesem Verfahren ist als Abb. 7 auf Tafel 1 wiedergegeben. Sie ist dort einer Aufnahme der gleichen Glasplatte nach dem Gitterblendenverfahren (s. Abschnitt 13) gegenübergestellt.

**7. Schlierenverfahren Nr. 4.** Bei den bisher beschriebenen 3 Schlierenverfahren wurde das Objekt optisch abgebildet. Die Sichtbarmachung der Schlieren erfolgte dadurch, daß zur Beleuchtung des Objekts eine in verschiedene Helligkeits- oder Farbbereiche aufgeteilte Leuchtfläche diente, die im Objekt Helligkeits- oder Farbunterschiede hervorrief. Eine ausreichende Empfindlichkeit ist jedoch nur bei einer relativ kleinen Öffnung des abbildenden Objektivs vorhanden. Es soll jetzt in Anlehnung an das Schlierenverfahren Nr. 2 eine Anordnung beschrieben werden, bei der zum erstenmal das Prinzip der sog. „Schlierenblende“ eingeführt wird.

In dem Aufbau nach Abb. 4 war das Gesichtsfeld von Streifen durchzogen, die entsprechend der Ablenkung in dem Objekt deformiert werden. Die unabgelenkten Streifen kann man vor der Mattscheibe ausblenden. Es ist jedoch auch folgender bessere Weg möglich: Die Leuchtfläche  $L$  und das Objekt  $S$  werden durch das Objektiv  $O$  in verschiedenen Entfernungen abgebildet; die Ausblendung der regulären Strahlen kann daher in der Bildebene von  $L$  ( $L'$ ) erfolgen (Abb. 8); in diesem Falle bezeichnet man die Blende als „Schlierenblende“. Ist sie genau das Negativ zur Leuchtfläche  $L$ , so würde, wenn keine Lichtbrechung im Objektiv  $S$  erfolgt, in die Bildebene  $S'$  kein Licht gelangen. Jede Lichtablenkung eines Punktes  $P$  in  $S$  verursacht jedoch eine andere Lage der durch diesen Punkt gehenden Strahlen in  $L'$ , so daß ein Teil dieser Strahlen

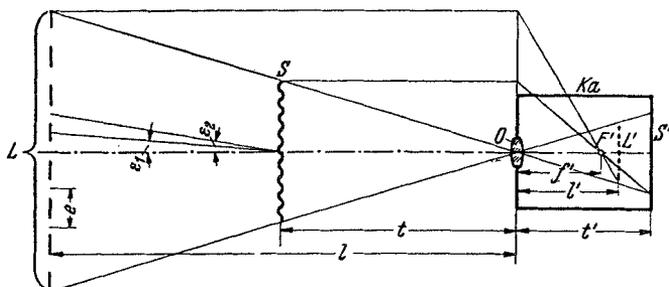


Abb. 8. Schlierenverfahren Nr. 4: Anwendung einer „Schlierenblende“ in der Bildebene von  $L$ .

zur Abbildung des Punktes in  $S'$  beitragen kann; der Punkt  $P$  erscheint hell auf dunklem Grund. Und zwar ergibt jede Ablenkung in der Richtung senkrecht zu den Streifen der Leuchtfläche  $L$  eine Aufhellung im Bild  $S'$  des Objekts. Die größte Aufhellung ist vorhanden, wenn die leuchtenden Streifen von  $L$  genau in die Zwischenräume der Gitterblende bei  $L'$  zu liegen kommen. In diesem Fall hat die Lichtablenkung  $\varepsilon$  in der Schliere den Wert

$$(1) \quad \varepsilon_1 = \frac{e}{2(l-t)}.$$

Bei noch stärkerer Ablenkung tritt wieder Verdunklung ein; für

$$(2) \quad \varepsilon_2 = \frac{e}{l-t}$$

sowie für

$$(3) \quad \varepsilon = \frac{k \cdot e}{l-t} \quad (\text{wo } k = 2, 3, 4 \dots),$$

wird wieder alles Licht abgeblendet. Im Bild des Objekts erscheinen also Kurven konstanter Helligkeit (Isophoten), die mit den Kurven konstanter Lichtablenkung senkrecht zur Streifenrichtung der Leuchtfläche identisch sind. Bei ausreichender Größe der Lichtablenkung ist diese Methode daher sehr gut zur quantitativen Auswertung geeignet. Damit

tatsächlich für jeden Punkt im Objekt eine Lichtablenkung auch eine Helligkeitsänderung ergibt, ist noch folgende Bedingung zu erfüllen:

$$(4) \quad \frac{D}{t} \geq \frac{e}{l-t},$$

wo  $D$  die freie Öffnung des abbildenden Objektivs  $O$ ,  $l$  und  $t$  Entfernungen entsprechend Abb. 8 und  $e$  die Gitterkonstante der Leuchtfläche  $L$  bedeuten. Denn denken wir uns  $D$  klein und  $e$  groß, so würde nicht die ganze Fläche  $S$  ausgeleuchtet sein. Die Gitterkonstante  $e$  muß mindestens so klein sein, daß die von zwei aufeinanderfolgenden (um  $e$  auseinanderliegenden) Kanten der Lichtquelle  $L$  ausgehenden Lichtbündel sich am Ort der Schliere  $S$  gerade berühren. Gl. (4) erlaubt gleichzeitig bei gegebenem  $D$ ,  $l$  und  $t$  die erforderliche Gitterkonstante  $e$  zu berechnen.

In der beschriebenen Anordnung ist das Gesichtsfeld (ohne Schlieren) dunkel, jede Ablenkung senkrecht zu den Kanten der Gitterblende ergibt zunächst eine Aufhellung. Man kann die Einstellung jedoch auch so vornehmen, daß das Gesichtsfeld eine mittlere Helligkeit aufweist und durch die Ablenkung in der einen Richtung eine weitere Aufhellung, durch die Ablenkung in der anderen Richtung jedoch eine Verdunklung eintritt. Zu dem Zweck läßt man die optischen Bilder der hellen Streifen der Leuchtfläche  $L$  auf der einen Seite der entsprechenden dunklen Streifen der Gitterblende um einen Betrag  $\Delta a'$  seitlich vorbeifallen. Eine Zurückverschiebung des Lichts durch die Lichtbrechung in der Schliere um den Betrag  $\Delta a'$  würde volle Verdunklung ergeben. Um bei stärkerer Lichtbrechung nicht wieder eine Aufhellung dadurch zu bekommen, daß dann Licht an der anderen Seite der dunklen Streifen der Gitterblende vorbeifällt, kann man die Breite der leuchtenden Streifen am Ort der Gitterblende schmaler halten als die dunklen Streifen der Blende.

Die Abb. 9a und 9b geben zwei Anwendungen dieses Verfahrens wieder. In Abb. 9a handelt es sich um die Aufnahme einer Glasplatte mit Ziehstreifen sowie Pickelbildung an der Oberfläche. (Die gleiche Platte wie in Abb. 5a.) Für Abb. 9b diene als Objekt ein gewöhnlicher Rundkolben. Man erkennt aus dieser Aufnahme, daß das Verfahren sehr geeignet ist zur Untersuchung von Objekten, die an und für sich starke Lichtablenkungen aufweisen; denn es steht nichts im Wege, die Leuchtfläche  $L$  genügend groß zu machen und mit entsprechend zahlreichen Streifen zu versehen, um auch die am stärksten ablenkenden Teile des Objektes noch mit Licht zu versorgen.

Mit dem vorliegenden sowie dem als Nr. 2 beschriebenen Verfahren sehr eng verwandt ist eine von J. MALSCH 1937 beschriebene Anordnung zur optischen Strom- und Spannungsmessung (123). MALSCH verwendet genau wie in Abb. 4 und 8 ein Lichtgitter  $L$ . Ein Objektiv  $O$  bildet gleichfalls dieses Lichtgitter nach  $L'$  ab, wo sich eine Gitterblende befindet, die auf photographischem Wege durch Belichtung in der gleichen



Abb. 9 a.



Abb. 9 b.

Abb. 9 a und b. Aufnahmen nach Hilfe des Schlierenverfahrens Nr. 4: a Flachglasscheibe. b Rundkolben.

Anordnung hergestellt werden kann. Das Objekt ist ein kleines abgeschlossenes Luftvolumen, durch das ein dünnes Heizdrähtchen führt. Bei der Belastung dieses Drähtchens mit Hochfrequenzströmen entstehen Luftschlieren, deren Intensität als Maß für die Stromstärke dienen soll. Da es nur auf die Gesamtstärke der Schlieren ankommt, ist eine optische Abbildung des Objektes nicht notwendig, dieses kann sich daher aus Gründen der maximalen Empfindlichkeit unmittelbar am Objektiv  $O$  befinden, und die photographische Platte läßt sich durch eine Photozelle ersetzen, die sich unmittelbar hinter der Gitterblende  $L'$  befindet. Auf diese Weise erhält man einen Photozellenstrom, der von der Belastung des Heizdrähtchens abhängt.

Eine andere, dem Verfahren Nr. 4 ähnliche Anordnung ist von F. FISCHER (132) angegeben worden. Zur Verwirklichung der Fernseh-Großprojektion verwendet er eine Ölschicht, auf die ein modulierter Kathodenstrahl fällt. Die auf der Oberfläche des Öles entstehenden elektrischen Ladungen rufen eine entsprechende Verformung hervor. Die Ölschicht stellt somit ein geeignetes Objekt für die Schlierenmethode dar. Zur Projektion verwendet F. FISCHER ein Lichtgitter (durch Bogenlampe und Kondensator ausgeleuchtet). Die Abbildung des Lichtgitters auf der Gitterblende sowie des Objektes auf dem Projektionsschirm erfolgt im Gegensatz zum Verfahren Nr. 4 — wie beim TOEPLERSchen Verfahren — je durch ein besonderes Objektiv. Während F. FISCHER die Gitterblende zur Vergrößerung der Helligkeit im Schirmbild anwendet, ist mit dem Zweck der Ausleuchtung eines größeren Gesichtsfeldes das Verfahren Nr. 4 zuerst von H. MAECKER im Ballistischen Institut an der Luftkriegsakademie aufgebaut worden.

**8. Schlierenverfahren Nr. 5.** Die Anwendung des Prinzips der Schlierenblende auf das Schlierenverfahren Nr. 1 führt zu folgendem Verfahren:

In Abb. 10 sei  $L$  wie im Schlierenverfahren Nr. 1 eine einseitig scharfkantig begrenzte leuchtende Fläche. Das Objekt  $S$  werde mit Hilfe des Objektivs  $O$  in  $S'$  abgebildet.  $L$  wird nun durch das gleiche Objektiv in  $L'$  abgebildet. In  $L'$  werde jetzt eine einseitig geradlinig begrenzte Schlierenblende  $B$  so eingeführt, daß fast das ganze Bild der leuchtenden Fläche  $L$  abgeblendet wird. Blendenkante und Begrenzung der Leuchtfläche sollen genau parallel sein und nur ein schmaler Streifen des Lichts von der Breite  $a'$  soll an der Blendenkante vorbeifallen.

Dadurch erscheinen alle die Stellen des Objekts, die in  $S'$  abgebildet werden und die keine Lichtablenkung senkrecht zur Kante der Schlierenblende hervorrufen, in einer mittleren Helligkeit. Eine Ablenkung  $\varepsilon$  in einem Punkt  $P$  des Objekts verursacht eine Verschiebung des Bildes der leuchtenden Fläche vor der Schlierenblende, so daß entsprechend mehr oder weniger Licht zur Abbildung des betreffenden Punktes  $P$  beiträgt.

Bedeutet  $\Delta a'$  die Verschiebung des Bildes der Lichtquelle infolge der Ablenkung in der Schliere und  $\Delta a$  den entsprechenden Wert im Objekt-

raum, so ist

$$l' = \frac{\Delta a}{\Delta a'}$$

und

$$\Delta a = \varepsilon(l-t);$$

damit ist

$$(5) \quad \Delta a' = \frac{l'}{l} \cdot \varepsilon(l-t).$$

$\Delta a'/a'$  ist die relative Aufhellung bzw. Verdunklung des Punktes  $P$

$$(6) \quad \frac{\Delta a'}{a'} = \frac{\varepsilon}{a'} \cdot \frac{l'}{l} (l-t).$$

Die Empfindlichkeit der Anordnung ist um so größer, je größer  $\Delta a'/a'$  für ein gegebenes  $\varepsilon$  ist. Dazu ist zunächst  $a'$  möglichst klein zu machen.

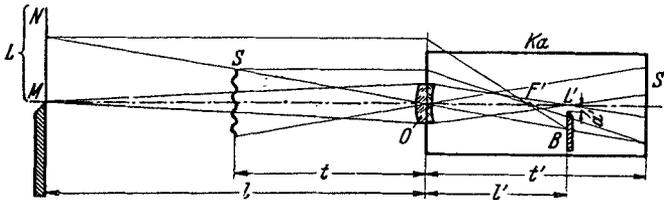


Abb. 10. Schlierenverfahren Nr. 5.

Würde man formal  $a' = 0$  setzen, so würde zunächst einmal nur die Ablenkung in der einen Richtung sichtbar werden, da dann das Gesichtsfeld bereits kein Licht mehr erhält und eine weitere Verdunklung nicht möglich ist. Aber auch die Aufhellung liefert aus beugungstheoretischen Gründen zunächst kein brauchbares Bild des Objekts. Die Abbildung von S erfolgt nämlich praktisch durch einen Spalt der Breite  $a'$  hindurch, wobei die eine Blendenkante bei  $L'$  reell vorhanden ist, während die andere in der Abbildung der geradlinigen Begrenzung der Leuchtfläche besteht. Dadurch wird eine Unschärfe des abzubildenden Objekts hervorgerufen. Erst von einer bestimmten Größe von  $a'$  ist das erzeugte Bild brauchbar<sup>1</sup>.

Bei Beobachtung der Schlieren ist es außerdem vorteilhaft, wenn eine bestimmte Flächenhelligkeit des Bildfeldes bereits vorhanden ist.

Die Empfindlichkeit der Anordnung hängt ferner von dem Faktor

$$\frac{l'(l-t)}{l}$$

ab. Zur Steigerung derselben ist es erforderlich, daß  $t$  möglichst klein ist. Bei  $t=0$  würde das Objekt mit dem Objektiv  $O$  zusammenfallen, dann würde allerdings für ein gegebenes  $\varepsilon$  die Verschiebung  $\Delta a'$  auf der Schlierenblende am größten werden, es würde aber keine Abbildung des Objekts mehr möglich sein. Ferner muß  $l'$  möglichst groß sein.

<sup>1</sup> Ausführlicheres s. S. 329.

Genau wie das Schlierenverfahren Nr. 1 hat auch dieses Verfahren den Nachteil, daß das Gesichtsfeld außerordentlich klein ist. Bei  $t = \frac{l}{2}$  wäre die ausgeleuchtete Höhe des Objekts gerade die halbe freie Öffnung des Objektivs. Die Breite kann allerdings wesentlich größer gemacht werden; sie hängt fast nur von der Breite der Leuchfläche  $L$  ab und wäre bei  $t = \frac{l}{2}$  halb so groß wie diese.

Genau wie bei dem Schlierenverfahren Nr. 1 vorgeschlagen, kann bei stationären oder langsam veränderlichen Vorgängen eine Vergrößerung des Gesichtsfeldes dadurch erfolgen, daß die Kante der Leuchfläche und die Schlierenblende mechanisch miteinander gekoppelt und so schnell bewegt werden, daß für das Auge wieder ein ruhiger Eindruck entsteht. Dabei ist natürlich zu beachten, daß die Präzision der Kopplung der beiden Bewegungen sehr groß sein muß, wenn die Anordnung keine schlechtere Empfindlichkeit haben soll. Ist diese Präzision erreicht, so ist die Anordnung der TOEPLERSchen für ruhende und langsam bewegte Objekte vollkommen gleichwertig und man spart den großen Hohlspiegel oder das Objektiv großen Durchmessers, wie sie für die TOEPLERSche Anordnung unbedingt notwendig sind.

Ehe man zu einem derartigen Mechanismus schreitet und wenn auch keine genügend große Optik zur Anwendung des TOEPLERSchen Verfahrens zur Verfügung steht, wird man sich jedoch vorerst überlegen, ob nicht das Schlierenverfahren Nr. 4 das gegebene ist.

Als Nachteil des Verfahrens Nr. 4 gegen das Verfahren Nr. 5 ließe sich anführen, daß dort die einzelnen Gesichtsfelder aneinandergesetzt sind; teilweise können sie sich etwas überdecken, auch kann die Einstellung der Empfindlichkeit in den einzelnen Feldern verschieden sein, so daß eine helligkeitsrichtige Wiedergabe der Schlieren nicht ohne weiteres garantiert ist, was sich wahrscheinlich nach dem Verfahren Nr. 5 leichter erreichen läßt.

**9. Schlierenverfahren Nr. 6: Die TOEPLERSche Anordnung.** Das TOEPLERSche Schlierenverfahren unterscheidet sich von der Anordnung Nr. 5 dadurch, daß zur Abbildung der Schliere ein weiteres optisches System Verwendung findet; und zwar kann dieses zweite System unmittelbar hinter der Schlierenblende angeordnet werden. Da dann das Objektiv  $O$  (Abb. 10) die Schliere nicht mehr abbildet, ist es auch möglich, die Strecke  $t = 0$  zu machen, um eine größere Empfindlichkeit zu erreichen.

Die sich damit ergebende Anordnung ist in Abb. 11 dargestellt. Das Objektiv  $K$  dient jetzt nur zur Abbildung der Lichtquelle  $L$ , die wieder einseitig scharf begrenzt sein muß. Um das zu erreichen, ist es meist zweckmäßig, eine Zwischenabbildung der eigentlichen Lichtquelle vorzunehmen. In einigen Fällen, z. B. bei Verwendung eines elektrischen Funkens, wird es allerdings genügen, diesen unmittelbar abzubilden. Bei Vornahme einer Zwischenabbildung kann das Bild der Lichtquelle mit Hilfe einer Blende beliebig begrenzt werden; auch kann die leuchtende

Fläche vergrößert abgebildet werden. Allerdings muß man dabei dafür sorgen, daß die Apertur des Beleuchtungssystems mindestens die gleiche ist wie diejenige der Schlierenanordnung. Sie muß sogar um einen bestimmten Betrag größer sein, wenn die Lichtquelle eine endliche seitliche Ausdehnung hat und man zwecks eventueller quantitativer Auswertung auf ein gleichmäßig ausgeleuchtetes Gesichtsfeld Wert legen muß.

Das Objektiv  $K$  wird als „Schlierenkopf“ bezeichnet. An diesen sind zwei grundsätzliche Forderungen zu richten:

1. Der Schlierenkopf muß einen möglichst großen Durchmesser haben, da von seiner Größe das ausnutzbare Gesichtsfeld abhängt.
2. Der Schlierenkopf muß von guter optischer Qualität sein; denn er darf in sich nicht schon Ungenauigkeiten in der Lichtbrechung oder der Reflexion (bei Hohlspiegeln) aufweisen, die in der Größenordnung der sichtbar zu machenden Ablenkungen in der Schliere liegen.

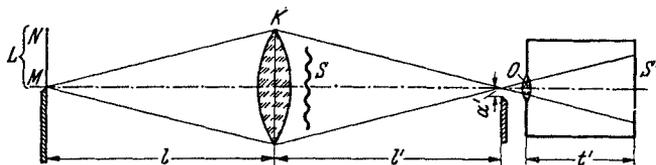


Abb. 11. Das TOEPLERSCHE Schlierenverfahren.

Verwendet man ein Objektiv als Schlierenkopf, so muß es sphärisch und chromatisch möglichst gut berichtigt sein; das Glas selbst muß schlieren- und blasenfrei sein, denn alle örtlichen Fehler sind im Gesichtsfeld zu sehen. Am besten eignen sich langbrennweitige Fernrohrobjektive, wie sie für astronomische Zwecke Verwendung finden. Ihr Korrektionszustand wäre am besten ausgenutzt, wenn man zwei gleiche Objektive so anordnet, daß zwischen ihnen paralleler Strahlengang vorhanden ist. In diesem Falle können die Objektive gleichzeitig als Abschluß eines Raumes dienen, in dem sich die zu untersuchenden Vorgänge abspielen.

Es liegt nahe, statt eines Objektivs als Schlierenkopf einen vorderseitig verspiegelten Hohlspiegel zu nehmen; denn dieser weist keine Farbfehler auf; auch sind Schlieren innerhalb des Glases nicht von Einfluß auf die optische Güte; schließlich lassen sich Hohlspiegel einfacher und billiger herstellen als Objektive gleichen Durchmessers. Die Art der Anordnung eines Hohlspiegels ist auf verschiedene Weise möglich. Im allgemeinen unbrauchbar ist ein Aufbau nach Abb. 12, denn erstens stört der Aufbau der Lichtquelle  $L$  die gleichmäßige Ausleuchtung des Bildfeldes und zweitens ergibt diese Anordnung viel zu große sphärische Fehler für die Abbildung der Lichtquelle  $L$  am Ort der Schlierenblende  $B$ . Vollkommen fehlerfrei bildet ein Hohlspiegel vom Mittelpunkt zum Mittelpunkt ab. Die Möglichkeit der Ausnutzung dieser aplanatischen Abbildung bietet das sog. „Koinzidenzverfahren“, das zuerst von HANS BOAS angegeben worden ist (60) (s. Abb. 13). Die Lichtquelle  $L^*$  wird mit Hilfe des Kondensors  $C$  auf der Vorderseite eines Planspiegels abgebildet,

der sich fast genau im Krümmungsmittelpunkt des Schlierenhohlspiegels befindet. Vom Planspiegel fällt das Licht auf den Hohlspiegel und dann wieder zurück auf den Planspiegel. Die Justierung ist nun so durchgeführt, daß nach der Reflexion das Bild der Lichtquelle so verschoben ist, daß die Kante des Spiegels gleichzeitig als Schlierenblende wirkt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist einmal der, daß wirklich der Hohlspiegel

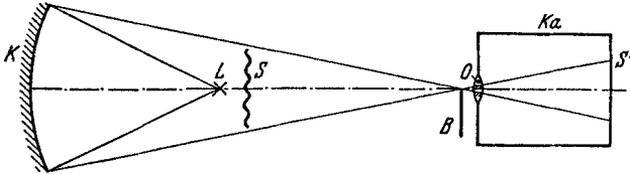


Abb. 12. Mögliche, jedoch nicht sehr günstige Anordnung zur Verwendung eines Hohlspiegels als Schlierenkopf.

so benutzt wird, wie es optisch am günstigsten ist, zweitens weist die Anordnung eine große Empfindlichkeit auf, da das Objekt von den Lichtstrahlen zweimal durchlaufen wird, die durch die Schlieren hervorgerufenen Lichtablenkungen also doppelt so groß sind wie bei einem einmaligen Lichtdurchtritt. Wenn allerdings der Ablenkwinkel in der Schliere zu große Werte annimmt, fällt das Licht nach der Reflexion am Hohlspiegel

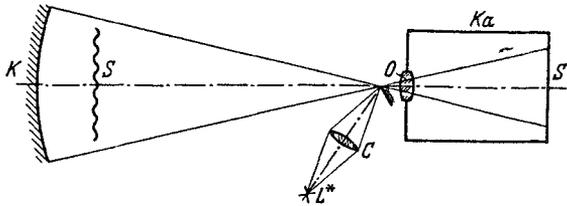


Abb. 13. Das Koinzidenzverfahren.

auf eine andere Stelle des Objekts. Es ist also der Ablenkwinkel der Lichtstrahlen nicht mehr allein von dem betreffenden Ort der Schliere abhängig. Das erhaltene Schlierenbild ist dann nicht mehr eindeutig.

Ist eine sehr empfindliche Schlierenanordnung notwendig, so liegt es nahe, statt eines ein- oder zweimaligen Lichtdurchtritts durch die Schliere einen vielfachen zu verwirklichen. Man kann z. B. zwei Hohlspiegel einander so gegenüberstellen, daß ihre Mittelpunkte nahezu zusammenfallen. Man kann dann durch geeignete Justierung einen 4-, 6- oder mehrfachen Lichtdurchtritt durch die Schliere erreichen. Diese Anordnung ist vom Verfasser aufgebaut worden. Die Empfindlichkeit wurde tatsächlich wesentlich gesteigert, doch ist die ganze Einstellung sehr subtil. Die Erschütterungen des Raumes sowie die Luftströmungen machen sich stark störend bemerkbar.

Die zweckmäßigste Anordnung bei Verwendung eines Hohlspiegels als Schlierenkopf ist in Abb. 14 dargestellt. Beleuchtungspalt und dessen Bild liegen beide seitlich vom Krümmungsmittelpunkt des Hohlspiegels.

Die Schliere befindet sich im reflektierten Strahlenbündel, und zwar weit genug vom Spiegel entfernt, um den einfallenden Lichtkegel nicht zu stören. Es kann daher nicht die volle Öffnung des Hohlspiegels ausgenutzt werden.

Die Abbildung der Lichtquelle, wie sie hier vorliegt, erfolgt durch ein schiefes Strahlenbündel; daher treten astigmatische Bildfehler auf. Sie

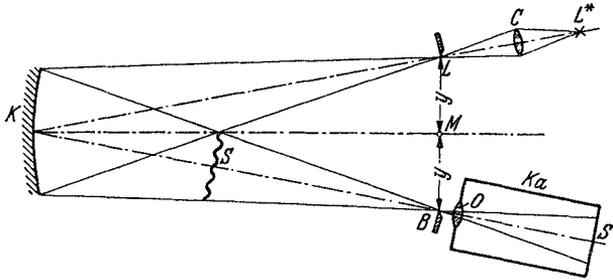


Abb. 14. Schlierenanordnung bei Verwendung eines Hohlspiegels als Schlierenkopf.

sind jedoch ohne wesentlichen Einfluß, da es nur auf die genaue Abbildung der geradlinigen Begrenzung der Lichtquelle ankommt. Eine Verschiebung der Lichtstrahlen parallel zur Blendenkante spielt keine Rolle. Die Schlierenblende muß sich demnach je nach ihrer Orientierung im sagittalen oder meridionalen Bildpunkt der Lichtquelle befinden (s. Abb. 15).

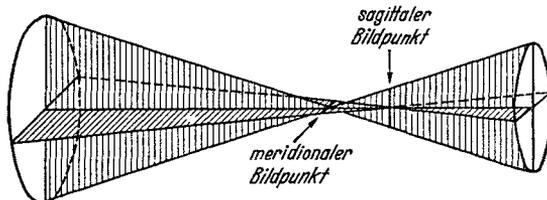


Abb. 15. Im sagittalen und meridionalen Bildpunkt ist das Bild einer punktförmigen Lichtquelle strichförmig auseinandergezogen.

Ferner ist zu verlangen, daß der geradlinig begrenzter Rand der Lichtquelle genau in oder senkrecht zu der Ebene liegt, die gegeben ist durch die drei Punkte: Lichtquelle—Spiegelmitte—Bild der Lichtquelle. Andernfalls entsteht kein scharf begrenzter Rand des Lichtquellenbildes. Aber auch die Blendenkante muß dieser Bedingung genügen und genau parallel zum Rand der Lichtquelle verlaufen. Ist dies nicht der Fall, so läßt sich bei Abblendung keine gleichmäßige Helligkeit im Bildfeld erzielen, denn infolge des astigmatischen Fehlers in der Abbildung der Lichtquelle tragen die beiden Seiten des von der Schlierenblende noch durchgelassenen Lichtfadens nicht gleichmäßig zur Erleuchtung aller Stellen des Gesichtsfeldes bei (vgl. Abb. 15). Wenn also die im meridionalen Bildpunkt wirkende Schlierenblende eine Komponente in der Richtung hat, wie sie für den sagittalen Bildpunkt vorhanden sein müßte, so wirkt diese Komponente in gleicher Weise auf die Helligkeit im Bildfeld

ein, als ob eine Schlierenblende sich nicht in der Bildebene der Lichtquelle befindet (vgl. S. 321). Hieraus folgt auch, daß die Schlierenblende sehr genau geradlinig begrenzt sein muß. Ein im Mikroskop sägeförmiges Aussehen würde beim Abblenden ein mit hellen und dunklen Streifen durchzogenes Gesichtsfeld zur Folge haben.

Der Einfluß des sphärischen Fehlers im schiefen Bündel auf die Güte der Abbildung der Lichtquelle ist um so geringer, je kleiner der Abstand  $\gamma$  (Abb. 14) ist. Für übliche Größenanordnungen: Radius des Spiegels 6 m, 30 cm Durchmesser,  $\gamma = 50$  cm, ergibt sich für die Randstrahlen eine

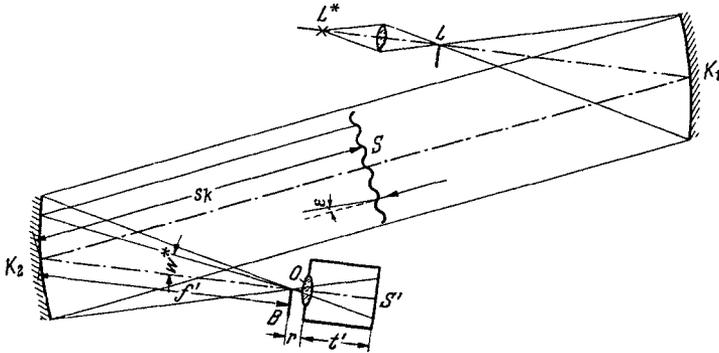


Abb. 16. Schlierenanordnung unter Verwendung von zwei Hohlspiegeln mit paralleler Durchstrahlung des Objekts.

Verschiebung auf der Schlierenblende in der Größenordnung von  $5 \mu$  ( $=0,17''$ ). Das ist etwa auch der Wert für die Grenze der Schlierenempfindlichkeit der Anordnung (s. S. 339).

Oft ist es notwendig, den zu untersuchenden Vorgang in einem parallelen Strahlengang ablaufen zu lassen. Bei Verwendung von Hohlspiegeln arbeitet man dann mit der in Abb. 16 dargestellten Anordnung. Das Objekt befindet sich zwischen beiden Hohlspiegeln. Man könnte zunächst meinen, die Empfindlichkeit sei um so größer, je größer der Abstand  $s_k$  der Schliere vom Hohlspiegel  $K_2$  sei. Das ist jedoch nicht der Fall. Eine optische Durchrechnung ergibt, daß die Verschiebung  $\Delta a'$ , die ein bestimmter Ablenkwinkel  $\varepsilon$  auf der Schlierenblende hervorruft, vollkommen unabhängig von  $s_k$  ist, es gilt

$$(7) \quad \Delta a' = \varepsilon \cdot f'.$$

In bezug auf die sphärische Aberration im schiefen Bündel ist es zweckmäßig, Lichtquelle und Schlierenblende — wie in Abb. 16 dargestellt — auf verschiedene Seiten zu legen. Es wurde durch F. WEIDERT und STRÖBLE rechnerisch und durch M. CZERNY und A. TURNER<sup>1</sup> versuchs-mäßig gefunden, daß die Asymmetrie im Meridionalschnitt dann aufgehoben wird, wenn Lichtquelle und Schlierenblende auf entgegengesetzten Seiten liegen und außerdem die Verschwenkungswinkel bei gleichen Brennweiten der Spiegel gleich groß gemacht werden.

<sup>1</sup> Z. f. Physik 61, 792 (1930).

Die Schlierenblende muß sich im Bild der Lichtquelle befinden. Ist das nicht der Fall, so tritt bei einem Zuziehen der Schlierenblende keine gleichmäßige Verdunklung des Gesichtsfelds auf. Die Feststellung, von welcher Seite her die Verdunklung zuerst erfolgt, läßt sofort darauf schließen, in welcher Richtung die Schlierenblende verschoben werden muß. Ist der Ort gefunden, für den keine einseitige Verdunklung in

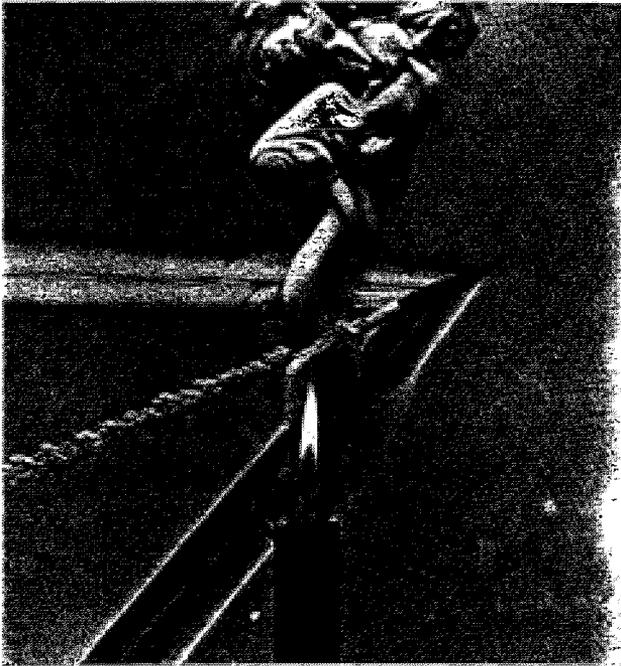


Abb. 17. Kerzenflamme und fliegendes Geschöß als Objekte in der TOEPLERSchen Anordnung.

Richtung des Ablendens mehr auftritt, so muß noch — bei Vorhandensein von astigmatischen Bildfehlern — die Blende in ihrer Ebene gedreht werden, bis auch in der dazu senkrechten Richtung die Helligkeit sich vollkommen gleichmäßig verteilt.

Bisher wurde nur von einer geradlinig begrenzten Leuchtfläche  $L$  und von einer geradlinig begrenzten Schlierenblende gesprochen. Es werden hierbei die Lichtablenkungen im Objekt senkrecht zur Kante der Schlierenblende als Aufhellung bzw. Verdunklung sichtbar gemacht. Das Objekt sieht aus, als ob es von einer Seite her beleuchtet wäre (vgl. z. B. das Schlierenbild einer brennenden Kerze, Abb. 17).

Es ist auch möglich, mit Hilfe einer Lochblende die Leuchtfläche kreisförmig zu begrenzen und ebenfalls eine kreisförmige Schlierenblende zu verwenden. In diesem Falle würden Ablenkungen in jeder Richtung als Helligkeitsänderungen im Bild sichtbar werden. Eindeutiger wird das Bild dadurch aber nicht, da aus derartigen Aufnahmen eben nur die Größe

der Lichtablenkung, nicht aber deren Richtung ermittelt werden kann. Zweckmäßig ist diese Anordnung jedoch dann, wenn auf Grund anderer Gegebenheiten die Richtung der Lichtablenkung festliegt oder nur deren Größe bestimmt werden soll. Verwendet man einen Hohlspiegel als Schlierenkopf, so ist die kreisförmige Blende wegen der astigmatischen Bildfehler sehr ungeeignet. Nach einem Vorschlag von TH. FROMME (Ballistisches Institut der Luftkriegsakademie) läßt sich jedoch in den Strahlengang eine astigmatische Linse einschalten, die den Astigmatismus am Ort der Schlierenblende gerade aufhebt.

Als abbildendes Objektiv  $O$  verwendet man meist eine langbrennweitige einfache achromatische Linse. Um den notwendigen langen Kameraauszug zu vermeiden, und um schnell einen Wechsel in dem Abbildungsmaßstab vornehmen zu können, kann man auch entsprechend

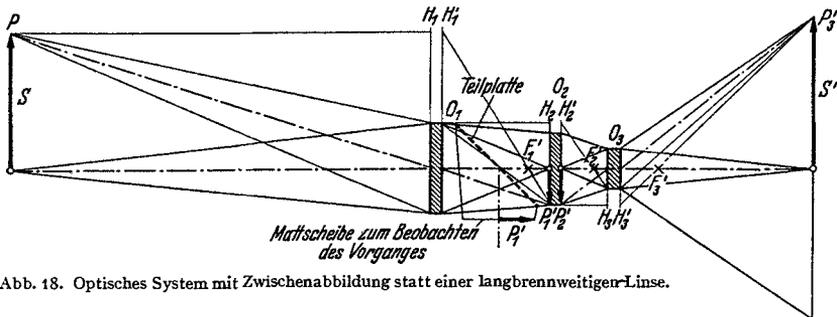


Abb. 18. Optisches System mit Zwischenabbildung statt einer langbrennweitigen Linse.

Abb. 18 eine Zwischenabbildung vornehmen. Das Objektiv  $O_1$  bildet die Schliere am Ort der Feldlinse  $O_2$  verkleinert ab. Die Feldlinse sorgt dafür, daß alle Lichtstrahlen auch durch das Objektiv  $O_3$  gehen, indem sie  $O_1$  in  $O_3$  abbildet.  $O_3$  schließlich entwirft vom Zwischenbild der Schliere auf der Mattscheibe oder der photographischen Platte ein vergrößertes Bild. Durch geringes Verändern der Abstände läßt sich leicht eine gewünschte Vergrößerung einstellen.

Bei der Untersuchung eines sich verändernden Objekts, z. B. eines thermo-hydrodynamischen Vorganges, möchte man gern zu einem geeigneten Moment eine photographische Aufnahme machen. Dazu ist die laufende Beobachtung der Schlieren notwendig, auch wenn bereits eine photographische Platte eingelegt ist. Entsprechend Abb. 18 ist das leicht dadurch zu verwirklichen, daß man das Zwischenbild des Objekts über eine Teilplatte auf eine seitlich angebrachte Mattscheibe wirft.

Die Scharfstellung auf der Mattscheibe kann mit Hilfe irgendeines Testobjekts erfolgen. Sehr geeignet hierfür ist auch die Ausnutzung der an den Rändern fester Gegenstände auftretenden Beugung des Lichts, wie sie auf S. 330 beschrieben ist.

Bei in der Tiefe ausgedehnten Vorgängen ist jedoch nicht klar, auf welche Entfernung scharf eingestellt werden soll. Auf diese Frage gibt am besten die Versuchsanordnung selbst eine Antwort. Nimmt man nämlich

die Schlierenblende ganz heraus, so müßte von Schlieren gar nichts zu sehen sein; denn die Abbildung durch das Objektiv  $O$  (bzw.  $O_1$ ,  $O_2$  und  $O_3$ ) sorgt ja dafür, daß alle Lichtstrahlen, die von einem Punkte im Objekt ausgehen, ganz gleich in welcher Richtung, wieder am entsprechenden Bildpunkt gesammelt werden. Ohne Schlierenblende ist die Schlierenfreiheit des Objekts auf der Mattscheibe das Kriterium für richtige Einstellung. Bei räumlich ausgedehnten Vorgängen sucht man auf diese Weise eine optimale Einstellung heraus.

Handelt es sich um eine sehr starke Ablenkung in den Schlieren, so sind diese auch ohne besondere Schlierenblende dadurch sichtbar, daß die Fassung des abbildenden Objektivs  $O$  als Schlierenblende wirkt. Wenn man aus irgendwelchen Gründen auf die Verwendung einer vorschrittmaßige Schlierenblende verzichten muß — z. B. wenn als Lichtquelle ein elektrischer Funke dient, der von Fall zu Fall in einer anderen Bahn springt —, so kann absichtlich mit einer etwas unscharfen Einstellung des Objekts auf der Mattscheibe gearbeitet werden, jedoch ist eine exakte Schliereinstellung auf jeden Fall vorzuziehen.

**10. Über die Messung der Lichtablenkung bei dem TOEPLERSchen Schlierenverfahren.** Die Beleuchtungsstärke  $E^*$  eines Punktes im Bildfeld des Objekts hängt außer von der Flächenhelligkeit  $\mathfrak{B}$  der Lichtquelle und den Lichtverlusten (gekennzeichnet durch den Faktor  $\eta$ ) ab von den Größen  $f'$ ,  $r$ ,  $t'$ ,  $a'$ ,  $b'$  und  $\cos w^*$  (s. Abb. 16) nach der Formel

$$(8) \quad E^* = \eta \mathfrak{B} \left( \frac{f' + r}{f'} \right)^2 \frac{a' b'}{f'^2} \cos^4 w^* {}^1.$$

$a'$  = Entfernung von der Schlierenblendenkante bis zum scharfen Rande des Lichtquellenbildes  $L'$ ,  $b'$  = Breite des Lichtquellenbildes. Es sei für die folgenden Ableitungen angenommen, daß eine Anordnung mit zwei Hohlspiegeln  $K_1$  und  $K_2$  (bzw. zwei Objektivs), zwischen denen paralleler Strahlengang herrscht, verwandt werde. Die Schlierenblende befindet sich also im Brennpunkt von  $K_2$ , das Objekt zwischen  $K_1$  und  $K_2$ . Wird eine Anordnung nach Abb. 11 oder 14 verwandt, so ist sinngemäß  $f'$  durch die Entfernung Schliere-Schlierenblende zu ersetzen. Wenn man Fehler bis zu 1% zuläßt, so kann bis zu einem Gesamtöffnungswinkel von  $8^\circ$   $\cos^4 w^* = 1$  gesetzt werden, ferner läßt sich  $r$  gegen  $f'$  vernachlässigen. Damit erhält man

$$(9) \quad E^* = \eta \mathfrak{B} \frac{b'}{f'^2} \cdot a'.$$

Wird jetzt für einen bestimmten Punkt der Schliere das Licht senkrecht zur Kante der Schlierenblende um den Betrag  $\Delta a'$  verschoben, so ist

$$(10) \quad E_s^* = E^* + \Delta E^* = \eta \mathfrak{B} \frac{b'}{f'^2} (a' + \Delta a').$$

<sup>1</sup> Vgl. [102].

$\Delta a'$  wiederum ist gegeben durch

$$(7) \quad \Delta a' = \varepsilon \cdot f'.$$

$\varepsilon$  = Ablenkwinkel eines Punktes der Schliere im Bogenmaß,  $f'$  = die Brennweite des Schlierenkopfes, damit ergibt sich

$$(11) \quad \varepsilon = \frac{t'^2}{\eta \mathfrak{B} b' f'} E_s^* - \frac{a'}{f'},$$

d. h. also der Ablenkwinkel  $\varepsilon$  in einem Punkt der Schliere ist bis auf einen konstanten Betrag linear proportional mit der Beleuchtungsstärke im Bild des betreffenden Punktes. Eine Absolutmessung der Helligkeit im Bild durchführen und eine Auswertung nach Gl. (11) vornehmen zu wollen, würde umständlich und — vor allem, wenn man bei nicht stationären Vorgängen über eine photographische Aufnahme gehen müßte — zu ungenau werden. Zweckmäßiger ist es, im Bildfeld eine „Normalschliere“ mit abzubilden, von der man auf Grund einer einmaligen Eichung weiß, wie groß an den einzelnen Stellen die Ablenkungen sind. Dann kann man auf der photographischen Aufnahme durch einen Vergleich der Schwärzungen im Objekt und in der Normalschliere die Ablenkungen  $\varepsilon$  unmittelbar angeben. Die Auswertung erfolgt in diesem Falle am bequemsten mit Hilfe eines Registrierphotometers.

Als Normalschliere eignet sich eine Plankonvexlinse sehr schwacher Krümmung. Allerdings muß sich diese auf jeden Fall im parallelen Strahlengang befinden; denn in dem konvergenten Lichtbündel würde eine Planparallelplatte bereits eine Verschiebung des Bildes der Lichtquelle um etwa  $d/3$  ( $d$  = Dicke der Platte) hervorrufen. Damit würde sich die Schlierenblende nicht an der richtigen Stelle befinden und infolgedessen eine einseitige Verdunklung des Gesichtsfelds innerhalb der Normalschliere hervorrufen.

Die Brennweite  $F$  der als Normalschliere verwandten Bikonvexlinse muß einen solchen Wert haben, daß die Ablenkung des am Rande durchfallenden Strahles etwas größer ist als die größte Ablenkung im Vorgang. Ein Lichtstrahl, der 1 cm von der optischen Achse auf die Linse auffällt, wird um den Winkel  $\varepsilon_0 = 1/F$  ( $F$  in Zentimetern) abgelenkt; in der Entfernung  $\delta$  von der Achse ist die Ablenkung entsprechend  $\delta/F$ . Die Ablenkung erfolgt in Richtung zur optischen Achse. Je nach der Stellung der Schlierenblende kommt jedoch nur die Ablenkung in einer bestimmten Richtung in Frage.

Die absolute Ablenkung im Punkte  $P'$  der Normalschliere (Abb. 19) sei gleich  $\varepsilon_0 x$ . Da die Ablenkung linear mit dem Abstand vom optischen Mittelpunkt wächst, ist dann die absolute Ablenkung im Punkte  $P$  gleich  $\varepsilon_0 \cdot \frac{x}{\cos \varphi}$ . Wenn die Ablenkung in  $P$  in Richtung der  $x$ -Achse bestimmt werden soll, ist hiervon die Komponente in der  $x$ -Richtung zu nehmen, also  $\varepsilon_0 \cdot \frac{x}{\cos \varphi} \cdot \cos \varphi = \varepsilon_0 x$ , d. h. also die Ablenkung in der  $x$ -Richtung ist in allen Punkten mit gleichem  $x$  konstant; demnach weisen alle

Punkte der Geraden  $x = \text{const}$  im Schlierenbild konstante Helligkeit auf. Die Linien konstanter Helligkeit seien als „Isophoten“ bezeichnet. Die Isophoten der Normalschliere sind also gerade Linien parallel zur Kante der Schlierenblende.

Der Absolutwert der Helligkeit im Schlierenbild hängt nun außerdem noch von den Lichtverlusten in der Normalschliere ab. Wird nur das  $\eta'$ -fache des auffallenden Lichtes von der Schliere hindurchgelassen, so ist die Helligkeit im Schlierenbild der Normalschliere

$$(12) \quad E_n^* = \eta' \cdot \eta \cdot \mathfrak{B} \frac{b'}{f^2} (a' + \varepsilon_0 \cdot x \cdot f').$$

Für zwei Punkte im Schlierenbild des zu untersuchenden Vorgangs und der Normalschliere, die gleiche Helligkeit aufweisen, gilt daher

$$(13) \quad \begin{cases} a' + \varepsilon f' = \eta' (a' + \varepsilon_0 x f'), \\ \varepsilon = \eta' \varepsilon_0 x - \frac{a'}{f'} (1 - \eta')^1. \end{cases}$$

Bestimmt man dasjenige  $x$  in der Normalschliere, für das gleiche Helligkeit vorhanden ist wie im äußeren Gesichtsfeld ( $x_0$ ), so gilt

$$0 = \eta' \varepsilon_0 x_0 - \frac{a'}{f'} (1 - \eta')$$

daraus

$$\frac{a'}{f'} = \frac{\eta'}{1 - \eta'} \varepsilon_0 x_0$$

eingesetzt in (13)

$$(14) \quad \begin{aligned} \varepsilon &= \eta' \varepsilon_0 x - \frac{\eta'}{1 - \eta'} \varepsilon_0 x_0 (1 - \eta'), \\ \varepsilon &= \eta' \varepsilon_0 (x - x_0). \end{aligned}$$

Auf Grund dieser Gleichung findet man also den Wert für die Lichtablenkung  $\varepsilon$  in einem Punkt der Schliere folgendermaßen: Man bestimmt zunächst den Ort  $x_0$  der Normalschliere, der die gleiche Helligkeit hat wie das äußere Gesichtsfeld; dann wird die Stelle  $x$  in der Normalschliere gesucht, die die Helligkeit des fraglichen Punktes im Vorgang aufweist.  $x - x_0$  wird dann mit dem Faktor  $\eta' \varepsilon_0$  multipliziert, den man als einen Kennwert der Normalschliere auffassen kann; das Produkt liefert den Wert für das gesuchte  $\varepsilon$  (Abb. 20).

<sup>1</sup> Hierbei ist vorausgesetzt, daß in der Schliere selbst keine Absorption stattfindet. Das trifft nicht immer zu, z. B. bei kolloidalen Lösungen.

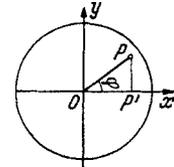


Abb. 19. Zur Zerlegung der Ablenkung in einer „Normalschliere“.



Abb. 20. Schlierenaufnahme eines fliegenden Geschosses bei gleichzeitiger Abbildung einer Normalschliere. (Aus VDI-Forsch.-Heft Bd. 367.)

11. Die Empfindlichkeit des TOEPLERSchen Schlierenverfahrens. Im vorigen Abschnitt wurde abgeleitet, daß die Beleuchtungsstärke in einem Bildpunkt der Schliere folgenden Wert hat:

$$(10a) \quad E^* + \Delta E^* = \eta \cdot \mathfrak{B} \cdot \frac{b'}{t'^2} (a' + \varepsilon f').$$

Hierin ist  $E^*$  die normale Beleuchtungsstärke des Bildfelds,  $\Delta E^*$  die Änderung derselben durch die Ablenkung in einem Punkt der Schliere mit dem Ablenkwinkel  $\varepsilon$ . Da  $\eta$ ,  $\mathfrak{B}$  und  $b'$  als Konstante angesehen werden können, ist

$$(15) \quad \Delta E^* = \text{const} \cdot \frac{f'}{t'^2} \cdot \varepsilon$$

für konstantes  $\varepsilon$  also

proportional  $f'$  und  
umgekehrt proportional  $t'^2$ .

Das heißt also, man muß zur Erreichung einer großen absoluten Helligkeitsänderung  $f'$  möglichst groß und  $t'$  möglichst klein machen. Verlangt man aber gleichzeitig, daß die Bildgröße der Schliere in allen Fällen gleich groß sein soll, so tritt unter der Annahme, daß sich das Objekt in der Nähe des 2. Schlierenhohlspiegels befindet ( $s_k \rightarrow 0$ ), folgende Bedingung hinzu:

$$(16) \quad f' = \text{const} \cdot t';$$

damit wird dann

$$(17) \quad \underline{\Delta E^* = \text{const} \cdot \frac{1}{f'}},$$

*d. h. also, in diesem Falle müßte die Brennweite  $f'$  möglichst klein gewählt werden.*

Auf die soeben betrachtete absolute Helligkeitsänderung im Bild der Schliere kommt es z. B. an, wenn man das Bild der Schliere nicht mit dem Auge betrachtet oder nicht photographiert, sondern wenn man die Helligkeitsänderung mit Hilfe einer Photozelle registriert. Dann ist man in der Lage, den durch die Helligkeit des Gesichtsfelds hervorgerufenen Ruhestrom zu kompensieren. Ein praktisches Anwendungsbeispiel, wo eine derartige Anordnung in Frage kommt, ist z. B. die Untersuchung der Schwingungsform einer Membran. Diese wird verspiegelt, und man läßt den parallelen Strahlengang zwischen beiden Schlierenköpfen an ihr reflektieren. Jede Deformation der in Ruhe ebenen Spiegelfläche wirkt dann wie eine Schliere. Der Ablenkwinkel  $\varepsilon$  ist doppelt so groß wie der Neigungswinkel der Fläche an dem betreffenden Punkt.

Durch Verschieben der Photozelle im Bild der Schliere und Registrieren des Photozellenstromes mit Hilfe eines BRAUNschen Rohres läßt sich leicht die Schwingungsform jedes einzelnen Punktes der Membran ermitteln.

Beim Beobachten des Schlierenbildes mit dem Auge kommt es jedoch nicht auf die absolute Helligkeitsänderung  $\Delta E^*$  an, sondern auf das

Verhältnis  $\Delta E^*/E^*$  (WEBER-FECHNERSCHES Gesetz). Auf Grund von Gl. (10) ist dieses

$$(18) \quad \frac{\Delta E^*}{E^*} = \frac{f'}{a'} \cdot \varepsilon.$$

Um eine große Empfindlichkeit in diesem Sinne zu haben, muß der Bruch  $f'/a'$  möglichst groß sein. Das kann dadurch erreicht werden, daß man  $a'$ , also die Breite des an der Schlierenblende vorbeifallenden Lichtstreifens sehr klein macht. Der beliebigen Verkleinerung von  $a'$  stehen folgende Gründe entgegen:

1. Die Beugung des Lichts, die sich bei zu kleinem  $a'$  bemerkbar macht und eine unscharfe Abbildung der Gegenstände im Objekt und eine ungleichmäßige Lichtverteilung im Bildfeld zur Folge hat. Weiter unten wird ausführlicher hierauf eingegangen.

2. Die Forderung, daß Lichtablenkungen in beiden Richtungen sichtbar gemacht werden sollen, daß also sowohl Aufhellungen als auch Verdunklungen im Bildfeld der Schliere auftreten sollen, verlangt eine bestimmte minimale Größe von  $a'$ .

Sei  $\varepsilon_{\max}$  die größte, eine Verdunklung hervorrufende Ablenkung, so muß  $a'$  mindestens gleich  $\varepsilon_{\max} \cdot f'$  sein.

Setzt man dies in (18) ein, so ist

$$(19) \quad \frac{\Delta E^*}{E^*} = \frac{f'}{\varepsilon_{\max} f'} \cdot \varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_{\max}} \cdot \varepsilon,$$

*d. h. also, die relative Empfindlichkeit der Schlierenanordnung ist bei Erfüllung dieser Forderung unabhängig von der Brennweite  $f'$ .*

3. Bei Beobachtung mit dem Auge möchte man — unabhängig von der soeben beschriebenen Forderung — eine bestimmte minimale Helligkeit des Gesichtsfelds haben; auch hierdurch wird man zu einem nicht zu unterschreitenden  $a'$  geführt.

Hierfür ein Zahlenbeispiel:

Als Lichtquelle diene eine Bogenlampe mit der Leuchtdichte 15000 Stilb. An Beleuchtungsstärke im Bild sollen 10 Lux =  $10^{-3}$  Phot verlangt werden. Soll ein Format  $9 \times 12$  cm ausgeleuchtet werden, so ergibt sich bei Verwendung eines Hohlspiegels von  $f' = 6,5$  m Brennweite und 30 cm Durchmesser als Schlierenkopf für  $t'$  ein Wert von 212 cm. Die Breite des Lichtquellenbildes sei 1 cm. Die Lichtverluste sollen 50% betragen, d. h.  $\eta = 0,5$ . Setzt man diese Werte in Gl. (9) ein, so wird

$$10^{-3} = 0,5 \cdot \frac{15000 \cdot 1}{212^2} a',$$

also

$$a' = 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm} = 60 \mu.$$

Für diesen Wert von  $a'$  ergibt sich bei einer noch sichtbaren Änderung des Verhältnisses  $\Delta E^*/E^*$  von 5% der kleinste nachweisbare Ablenkwinkel  $\varepsilon_{\min}$  aus

$$(18a) \quad \frac{\Delta E^*}{E^*} = \frac{f'}{a'} \cdot \varepsilon_{\min}$$

mit  $f' = 650$  cm und  $a' = 6 \cdot 10^{-3}$  cm zu

$$\varepsilon_{\min} = \frac{\Delta E^*}{E^*} \cdot \frac{a'}{f'} = \frac{0,05 \cdot 6 \cdot 10^{-3}}{650} = 0,46 \cdot 10^{-6},$$

$$\varepsilon = 0,22 \text{ sec}$$

und

$$\Delta a' = 3 \mu.$$

Die Helligkeit wächst mit der Breite  $b'$  des Lichtquellenbildes [vgl. Gl. (9)]. Diese hängt von der Ausdehnung der Lichtquelle ab. In dem obigen Beispiel wurde  $b' = 1$  cm gesetzt. Ist eine wesentlich größere Helligkeit erforderlich, z. B. zur Ausleuchtung eines größeren Projektionschirmes, so kann die Lichtquelle in  $L$  durch eine geeignete Gitterblende in mehrere übereinanderliegende Streifen unterteilt werden. Die Schlierenblende ist dann gleichfalls durch eine Gitterblende zu ersetzen (vgl. S. 314).  $b'$  ergibt sich aus der Summe der einzelnen Breiten der Lichtstreifen in  $L'$ . Ist jedoch die Ablenkung in einigen Punkten des Objektes größer als die freie Öffnung der Gitterblende, so ist die Beleuchtungsstärke des Bildfeldes nicht mehr proportional der Ablenkung. Auf die Verwendung einer derartigen Anordnung zur Messung der Lichtablenkung wird im Abschnitt 13 näher eingegangen.

Fragen wir uns, wie man die Brennweite  $f'$  wählen soll, um bei *konstanter Beleuchtungsstärke* des Bildfeldes und *konstanter Bildgröße* eine maximale relative Empfindlichkeit der Anordnung zu erhalten.

Für die Beleuchtungsstärke  $E^*$  gilt

$$(9a) \quad E^* = \text{const} \cdot \frac{a'}{f'^2}.$$

Die relative Empfindlichkeit ist

$$(18) \quad \frac{\Delta E^*}{E^*} = \text{const} \frac{f'}{a'}.$$

Zur Einhaltung konstanter Bildgröße muß verlangt werden

$$(16) \quad f' = \text{const} \cdot t'$$

(angenommen  $s_k$  sei klein gegen  $f'$ ).

Damit ist dann

$$(20) \quad \frac{\Delta E^*}{E^*} = \text{const} \frac{f'}{f'^2} = \text{const} \cdot \frac{1}{f'}.$$

Das heißt also, verlangt man konstante Beleuchtungsstärke des Bildfeldes sowie konstante Bildgröße, so muß man zum Erreichen großer relativer Empfindlichkeit eine möglichst kleine Brennweite  $f'$  des Schlierenkopfes wählen.

Bei der Überlegung, wie am besten eine Schlierenanordnung zu dimensionieren ist, spielt jedoch noch folgender Gesichtspunkt eine wesentliche Rolle:

Das zu untersuchende Objekt hat eine vorgegebene Ausdehnung. Der Schlierenkopf muß daher einen bestimmten hierdurch festgelegten Mindestdurchmesser haben. Wählt man jetzt die Brennweite  $f'$  sehr klein, so wird das Öffnungsverhältnis entsprechend groß und damit wachsen wieder die Bildfehler bei der Abbildung der Lichtquelle auf der Schlierenblende. Ist  $f'$  zu klein, so könnten, wenn man z. B. einen bzw. zwei Kugelhohlspiegel als Schlierenkopf wählt, die Bildfehler bei der Abbildung der Lichtquelle in die Größenordnung der zu untersuchenden Lichtablenkungen  $\varepsilon$  fallen. Damit wäre die Anordnung unbrauchbar. In bezug auf die Bildfehler wäre es am günstigsten, das Öffnungsverhältnis möglichst klein zu halten; das ist der Fall, wenn man *die Brennweite  $f'$  möglichst groß* wählt.

Wir haben so die einander widersprechenden Forderungen kennengelernt, die an die Größe der Brennweite  $f'$  gestellt werden. Es ergab sich:

Fall 1:  $f'$  kann beliebig gewählt werden,

Fall 2:  $f'$  soll möglichst klein sein,

Fall 3:  $f'$  soll möglichst groß sein.

Wie ist der Schlierenkopf nun unter Abgleich dieser Bedingungen auszuwählen?

Die gegebene Größe des Objekts legt zunächst den Durchmesser fest. Ist dieser größer als etwa 30 cm, so wird man praktisch nur mit Kugelhohlspiegeln arbeiten können. Das Öffnungsverhältnis wird dann so klein bzw. die Brennweite so groß gewählt, daß die durch die Bildfehler hervorgerufenen Verschiebungen auf der Schlierenblende etwas kleiner sind als sie durch die noch sichtbar zu machenden Ablenkungen in der Schliere hervorgerufen werden. Größer braucht  $f'$  nicht zu sein, kleiner darf es aber auch nicht sein; damit sind Fall 3 und Fall 2 sowie ohnehin Fall 1 gegeneinander abgeglichen.

Eine Nachprüfung der im nächsten Abschnitt beschriebenen Beugungserscheinungen hat noch zu ergeben, ob aus prinzipiellen Gründen die verlangte größte Empfindlichkeit überhaupt realisierbar ist.

Im Anschluß an diese Betrachtungen sollen dann an Hand eines Beispiels die Empfindlichkeit und Empfindlichkeitsgrenze näher diskutiert werden (S. 337).

**12. Die in der TOEPLERSchen Schlierenanordnung auftretenden Beugungserscheinungen.** Im Objektraum befinden sich meist undurchsichtige Gegenstände, die an ihren Rändern das von der Lichtquelle  $L$  herkommende Licht beugen, d. h. von den Rändern gehen praktisch also Lichtstrahlen in allen Richtungen aus, die senkrecht auf der beugenden Kante stehen und in Lichtrichtung liegen. Dieses abgebeugte Licht fällt daher an der Schlierenblende auch bei vollkommener Ablendung des direkten Lichtes teilweise vorbei. Da nun das abbildende Objektiv  $O$  ja alle Lichtstrahlen, die vom Objekt ausgehen — gleich in welcher Richtung — wieder an den entsprechenden Bildpunkten vereinigt,

müssen die Ränder aller Gegenstände, soweit sie nicht genau senkrecht zur Schlierenblende liegen, von einem hellen Saum umgeben sein (s. Abb. 21 a). Diese Art der Beugung stört die Sichtbarmachung der Schlieren nicht, denn der Beugungssaum liegt ja am Rande der undurchsichtigen Körper.

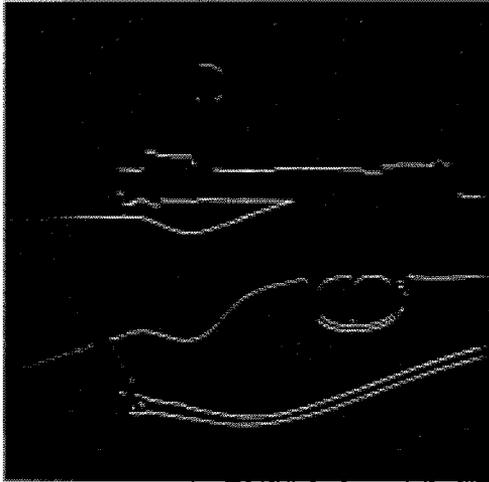


Abb. 21 a. Beugungssaum an den Umrissen eines Gewehres. Das direkte Licht ist vollkommen abgeblendet.

Die Erscheinung eignet sich sehr gut zur Scharfstellung auf die Schliere. Verwendet man nämlich als Lichtquelle einen Spalt und blendet am Ort der Schlierenblende durch eine besondere Blende das direkte Licht vollkommen aus, so daß das abgebeugte Licht symmetrisch an beiden Seiten dieser Blende vorbeifallen kann, so sind, solange die Matt-

scheibe nicht scharf auf das Objekt eingestellt ist, alle Ränder von einem doppelten Saum umgeben (s. Abb. 21 b und 22); nur bei exakter Scharfstellung ist der Saum einfach.

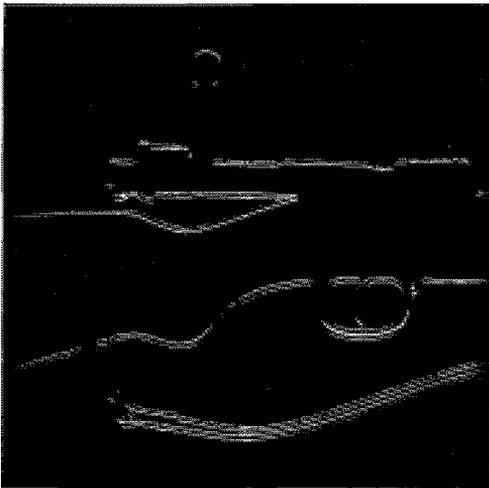


Abb. 21 b. Doppelter Beugungssaum an den Umrissen eines Gewehres bei einer Einstellung entsprechend Abb. 22 I oder III.

Diese Einstellung ist deswegen so empfindlich, weil die abzubildende Lichtlinie im Objektraum als unendlich schmal anzusehen ist. Ihre Breite in der Bildebene  $S'$  ist nur bedingt durch die Abbildungsfehler des Objektivs  $O$  (zusätzlich eines Anteils des Schlierenkopfes, falls sich dieser zwischen dem Objekt und der Schlierenblende befindet). Eine Ausmessung der Breite des Beugungssaumes kann daher unter Umständen zur Bestimmung der Abbildungsfehler des Objektivs  $O$  dienen.

Die Öffnungen der Blende (vgl. Abb. 22) müssen genügend breit sein, damit die an diesen auftretende Beugung ohne Einfluß bleibt. Es ist

jedoch sehr demonstrativ, die Beugung des bereits einmal abgebeugten Lichtes nachzuweisen. Zu diesem Zweck muß man monochromatisches Licht verwenden, den einen Spalt in Abb. 22 ganz abdecken, sowie den anderen stark zuziehen. Man erhält dann von den Umrissen des Gewehres die in Abb. 23 dargestellten mehrfachen Beugungsmaxima. Die primäre Beugung an den Kanten des Objektes entbindet von der Notwendigkeit des sonst für ein derartiges Beugungsbild zu verwendenden engen Lichtspaltes.

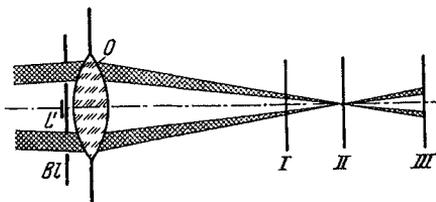


Abb. 22. Der Beugungssaum kann zur Scharfstellung benutzt werden.  $L'$  Bild der Lichtquelle.  $Bl$  Blende, die das direkte Licht ausblendet, aber zwei symmetrische Bündel des abgebeugten Lichts hindurchläßt. Nur in Stellung  $II$  sind die Ränder einfach, in Stellung  $I$  und  $III$  doppelt, vgl. Abb. 21 b.



Abb. 23. Beugung des an den Rändern eines Gewehres bereits einmal abgebeugten Lichtes durch einen Spalt vor dem abbildenden Objektiv (zwecks besserer Wiedergabe als Negativ). Monochromatisches Licht.

Ferner ist die durch Beugungserscheinungen bedingte Schärfe zu betrachten, mit der der Rand der Lichtquelle am Ort der Schlierenblende durch Lichtbündel abgebildet wird, die durch Schlieren im Objekt abgelenkt worden sind (134).

In Abb. 24 soll längs der Strecke  $z$  ein Gebiet mit geändertem Brechungsindex vorhanden sein, das sich von der Mitte des Bildfelds

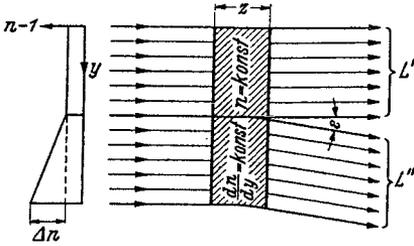


Abb. 24. Das Objekt ist eine planparallele Platte; in der oberen Hälfte ist  $n = \text{const}$ , in der unteren  $dn/dy = \text{const}$ .

bis zum unteren Rand erstreckt, und zwar soll der Brechungsindex in Lichtrichtung konstant sein, sich aber senkrecht dazu innerhalb einer Strecke  $dy$  um den Wert  $dn$  ändern. Nehmen wir an, innerhalb dieses Gebietes sei  $dn/dy = \text{const}$ , so ist der Ablenkwinkel für alle durch dieses Gebiet gehenden Strahlen

$$(21) \quad \varepsilon = z \cdot \frac{dn}{dy} = \text{const}$$

(Ableitung hierfür s. im Abschnitt 19).

Auf diese Weise entstehen am Ort der Schlierenblende nebeneinander 2 Bilder  $L'$  und  $L''$  vom Rand der Lichtquelle  $L$ . Das Bild  $L'$  ist erzeugt durch Lichtstrahlen, die nicht durch die Schliere gehen,  $L''$  dagegen nur durch Lichtstrahlen, die durch das Gebiet mit dem variablen  $n$  gehen.

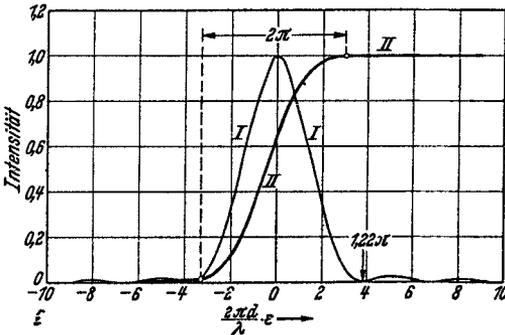


Abb. 25. Beugungsbild eines Spaltes ( $I$ ) sowie einer geraden Kante ( $II$ ) bei Abbildung über eine kreisförmig begrenzte Linse.

Nun ist jede Abbildung auf Grund von Beugungserscheinungen auch ohne geometrisch-optische Abbildungsfehler nicht ideal. Wäre die monochromatische Lichtquelle  $L$  ein senkrecht auf der Zeichenebene stehender unendlich schmaler Spalt, so würde die Helligkeitsverteilung im Bild  $L'$  ein Aussehen entsprechend der Kurve  $I$  in Abb. 25 haben. Der

Abstand des ersten Minimums von der Mitte der Beugungsfigur ist gleich  $0,61 \cdot \frac{\lambda f'}{d}$  ( $f'$  = Brennweite,  $d$  Durchmesser des Schlierenkopfes,  $\lambda$  die Lichtwellenlänge). Die Lichtquelle ist jedoch eine ausgedehnte Leuchfläche mit einer geradlinigen Begrenzung. Es kommt nun darauf an zu wissen, wie steil der Anstieg der Helligkeit am Rande des Lichtquellbildes erfolgt. Das läßt sich ermitteln, wenn man die durch jeden Punkt der Lichtquelle für sich hervorgerufenen Beugungsfiguren einander überlagert, da ja die einzelnen Punkte der Lichtquelle nicht kohärent sind. Das Resultat ist in Abb. 25 als Kurve  $II$  aufgetragen. Man entnimmt ihr, daß fast der gesamte Anstieg der Helligkeit innerhalb eines Bereichs  $\frac{2\pi d}{\lambda} \cdot \varepsilon = 2\pi$  erfolgt, d. h.

$$(22) \quad \varepsilon_u = \frac{\lambda}{d}.$$

$\varepsilon_u$  ist also der Winkel, unter dem die Unschärfe des Randes im Bild der Lichtquelle vom Objekt aus erscheint. Die Unschärfe  $u$  des Randes des Lichtquellenbildes selbst ist dann

$$(22 a) \quad u = \frac{\lambda \cdot f'}{d}$$

(Zahlenbeispiel:  $\lambda = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$ ;  $d = 300 \text{ mm}$ ;  $\varepsilon_u = 2 \cdot 10^{-6} = 0,42''$  für  $f' = 5 \text{ m}$  wird dann  $u = 10 \mu$ ).

Übertragen wir dieses Resultat jetzt auf die in Abb. 24 dargestellte Anordnung, so kann man für  $d$  größenordnungsmäßig die Breite jedes der beiden Lichtbündel einsetzen. Daraus ergibt sich die Schärfe, mit

der die Ränder der beiden Lichtquellenbilder  $L'$  und  $L''$  begrenzt sind. Eine Verschiebung der beiden Bilder gegeneinander um einen Wert, der das  $\xi$ -fache der Randschärfe betrage (also um  $\xi u = \xi \frac{\lambda \cdot f'}{d}$ ), sei noch zulässig. Um zu entscheiden, welchen Wert der Faktor  $\xi$  haben darf, betrachten wir zunächst den Fall, daß sich in einem sehr großen Gesichtsfeld eine Schliere vom Durchmesser  $d$  befinde. Dann ist der über das schlierenfreie Gesichtsfeld gebildete Rand des Lichtquellenbildes praktisch beliebig scharf, während der über die Schliere gebildete Rand um den Betrag  $u = \frac{\lambda f'}{d}$  unscharf ist. Ist die Schlierenblende jetzt so eingestellt, daß die Schliere ohne Beugung eine Helligkeitsänderung um das  $\alpha$ -fache der Helligkeit des Gesichtsfeldes geben würde (d. h.  $\alpha \cdot a' = \varepsilon \cdot f'$ ), so erkennt man aus der Abb. 26, daß bei Vorhandensein der Beugung diese solange praktisch keine Änderung der Helligkeitsverhältnisse hervorruft, als die Unschärfe  $u < 2 \frac{\varepsilon \cdot f'}{\alpha}$ . Es darf also gerade noch sein

$$(23) \quad u = \frac{\lambda f'}{d} = 2 \frac{\varepsilon f'}{\alpha},$$

d. h.

$$(23 a) \quad \varepsilon = \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\lambda}{d} = \frac{\alpha}{2} \cdot \varepsilon_u.$$

Damit wäre der Faktor

$$(23 b) \quad \xi = \frac{\alpha}{2}.$$

Bewirkt z. B. die Schliere eine Helligkeitsänderung von 5%, d. h.  $\alpha = 0,05$ , so wird  $\xi = 0,025$ .

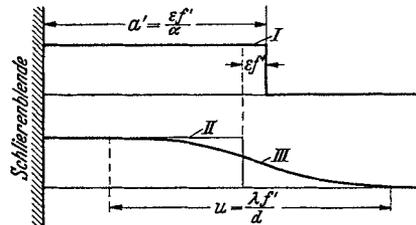


Abb. 26. Kurve I: Helligkeitsverteilung im Bild der Lichtquelle bei Abbildung über den ganzen Schlierenkopf (also praktisch ohne Beugung). Kurve II: Helligkeitsverteilung im Bild der Lichtquelle bei Abbildung über eine Schliere ohne Beugung, II ist gegen I um den Wert  $\varepsilon \cdot f'$  verschoben. Kurve III: Helligkeitsverteilung im Bild der Lichtquelle bei Abbildung über eine Schliere vom Durchmesser  $d$ .

Es kann also in diesem Falle der Unschärfenwinkel  $\varepsilon_u$  40mal so groß sein als der nachzuweisende Ablenkwinkel  $\varepsilon$ , ohne daß eine merkliche Änderung in der Helligkeitsverteilung im Bild der Schliere auf Grund dieser Beugungserscheinung eintritt. Verzichtet man auf helligkeitsrichtige Wiedergabe, so könnte ein noch kleineres  $\varepsilon$  nachgewiesen werden.

Handelt es sich jetzt nicht um den Nachweis einer kleineren Schliere in einem großen Gesichtsfeld, sondern wie in Abb. 24 um den Vergleich zweier gleich großer Felder, so ändern sich die Verhältnisse nur unwesentlich.

Wir setzen also das noch nachzuweisende

$$(24) \quad \varepsilon = \xi \cdot \varepsilon_u = \xi \cdot \frac{\lambda}{d}$$

und die entsprechende Verschiebung auf der Schlierenblende

$$(24a) \quad u = \xi \frac{\lambda \cdot f'}{d},$$

worin  $\xi$  ein Faktor, der im wesentlichen durch Gl. (23 b) bestimmt ist. Wenn man  $\xi = 1$  setzt, wie es in den folgenden Beispielen zum Teil geschehen ist, so wird die durch die Beugung gesetzte Grenze zu ungünstig betrachtet. Rechnen wir nun das  $dn/dy$  aus, das noch nachgewiesen werden kann, so ergibt sich aus  $\varepsilon = \xi \frac{\lambda}{d} = z \cdot \frac{dn}{dy}$  (Gl. 21)

$$(25) \quad \frac{dn}{dy} = \xi \cdot \frac{\lambda}{d \cdot z}$$

(Zahlenbeispiel:

Für a)  $\xi = 1$ ,  $\lambda = 6 \cdot 10^{-5}$  cm,  $d = 1$  cm,  $z = 1$  cm wird

$$\frac{dn}{dy} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}.$$

b)  $\xi = 1$ ,  $\lambda = 6 \cdot 10^{-5}$  cm,  $d = 10$  cm,  $z = 10$  cm wird

$$\frac{dn}{dy} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}.$$

Das nachweisbare  $dn/dy$  ist also um so kleiner, je kleiner die angewendete Wellenlänge und je größer sowohl die Tiefe  $z$  des Objekts als auch die Ausdehnung  $d$  des Gebietes mit dem variablen  $dn/dy$  sind.

Da  $dn/dy$  als konstant vorausgesetzt war, kann man dafür auch  $\Delta n/\Delta y$  schreiben, wenn  $\Delta n$  die Differenz im Wert der Brechzahl für die beiden Seiten und  $\Delta y$  die Breite des Bündels bedeuten. Setzt man dann auch für  $d$  in Gl. (24)  $\Delta y$ , so ist

$$\frac{\Delta n}{\Delta y} = \xi \cdot \frac{\lambda}{\Delta y \cdot z},$$

also

$$(25a) \quad \Delta n = \xi \frac{\lambda}{z}.$$

Das heißt, wenn  $\lambda$  und  $z$  gegeben sind, kommt es nur auf die Differenz  $\Delta n$  der Brechzahl an den beiden Seiten des betreffenden Lichtbündels an.

Je kleiner das Bündel ist, um so größer muß auf Grund der Beugungserscheinungen der Gradient der Brechzahl sein, der durch die betreffende Lichtablenkung gerade noch sichtbar gemacht werden kann.

Diese Tatsache darf jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Empfindlichkeit der Schlierenmethode von der Größe des  $n$ -Gradienten senkrecht zur Lichtrichtung abhängt und nicht — wie z. B. bei dem für ähnliche Anwendungsgebiete auch verwendbaren Interferenzrefraktor — von  $\Delta n$  absolut. Um das anschaulich zu machen, denken wir uns bei der Schlierenmethode die Schliere mit konstantem  $dn/dy$  über das ganze Gesichtsfeld ausgedehnt. Die durch sie hervorgerufene Lichtablenkung ist dann überall gleich groß und im äußersten Falle noch sichtbar zu machen, wenn die Differenz der Brechzahl an den beiden Begrenzungen des Gesichtsfeldes  $\Delta n = \xi \cdot \frac{\lambda}{z}$  beträgt.

Beim Interferenzrefraktor erhält man für die Änderung der Brechzahl um den Betrag  $\Delta n$  eine Änderung der optischen Weglänge um den Wert  $\Delta n \cdot z$ . Ist  $\Delta n \cdot z = \lambda$ , so erhält man in der Interferenzaufnahme eine Verschiebung des Interferenzstreifens um einen Streifenabstand.

Sei  $\zeta$  der Teil eines Streifenabstandes, der noch auszumessen ist, so berechnet sich das nachzuweisende  $\Delta n$  zu

$$(26) \quad \Delta n = \zeta \cdot \frac{\lambda}{z}.$$

Setzen wir jetzt  $\xi$  und  $\zeta$  näherungsweise gleich groß, so würde — angewandt auf das obige Beispiel — nach der Interferenzmethode erst am äußersten Rande des Gesichtsfeldes der Wert  $\Delta n$  gerade erreicht, der zum Nachweis notwendig ist, so daß also für dieses Beispiel nach der Schlierenmethode im gesamten Gesichtsfeld die Helligkeitsänderung über dem Minimalwert liegt, während bei der Interferenzmethode innerhalb des Gesichtsfeldes die Streifenverschiebung überall unterhalb des zur Auflösung notwendigen Minimalwertes liegt<sup>1</sup>.

Es ist notwendig, noch eine weitere Beugungserscheinung zu betrachten. Das Objekt  $S$  wird doch durch das an der Schlierenblende vorbeifallende Licht mit Hilfe des Objektivs  $O$  in der Bildebene  $S'$  abgebildet. Diese Abbildung erfolgt praktisch durch einen Spalt, wovon die Schlierenblende als eine Kante reell vorhanden ist, während die andere durch die Abbildung der geradlinigen Begrenzung der Lichtquelle  $L$  entsteht. Um die durch diesen Spalt hervorgerufene Beugung zu ermitteln, denken wir uns zunächst im Objekt einen leuchtenden Punkt. Dessen Bild auf der

<sup>1</sup> Der umgekehrte Fall liegt vor, wenn z. B. eine Planplatte in den parallelen Strahlengang der Schlierenanordnung oder den des Interferenzrefraktors gebracht wird. Diese verursacht in der Schlierenanordnung gar keinen Effekt, beim Interferenzrefraktor dagegen eine derart große Streifenverschiebung, daß es sogar besonderer Vorkehrungen bedarf, um diese messen zu können. Man kann daher die Empfindlichkeit der Schlierenmethode und die des Interferenzrefraktors nicht unmittelbar miteinander vergleichen.

Mattscheibe  $S'$  würde eine Lichtfigur ähnlich wie in Kurve  $I$  der Abb. 25 ergeben. Um die von einer leuchtenden Fläche entstehende Lichtfigur zu erhalten, muß man das Beugungsbild des Punktes entsprechend verschieben und die Intensitäten überall addieren. Damit erhält man eine Lichtverteilung entsprechend Kurve  $II$  der Abb. 25.

Die gleiche Lichtverteilung wird im wesentlichen auch vorhanden sein, wenn das durch feste Blenden<sup>1</sup> umrandete Objekt in  $S$  sein Licht von der Lichtquelle  $L$  erhält.

Der gedachte Spalt hat die Breite  $a'$ , sie betrage das  $k$ -fache dessen, was infolge der Beugung gerade noch auflösbar ist, also mit Gl. (24a)

$$(27) \quad a' = k \cdot \xi \cdot \frac{\lambda}{d} \cdot f'.$$

Durch die neu auftretende Beugung am Spalt wird jetzt jede im Objekt vorhandene Begrenzung um einen Betrag  $u$  senkrecht zur Schlierenblendenkante unscharf gemacht.

Bei sehr empfindlicher Einstellung der Schlieren, bei der also die Schlierenblende fast ganz zugezogen ist, macht sich diese Erscheinung sehr unangenehm bemerkbar. Von der Berandung aller Gegenstände aus, die sich im Strahlengang am Ort der Schliere befinden, läuft ein dunkler Schatten in Richtung senkrecht zur Kante der Schlierenblende in das Gesichtsfeld hinein, gleichzeitig erfolgt außerhalb eine Aufhellung.

Bei einer Drehung der Schlierenblende und entsprechender Mitbewegung der Lichtquellenberandung dreht sich der Beugungsschatten mit.

Die Größenordnung des Einflußbereichs dieser Beugung ist gegeben durch

$$(28) \quad u = \xi' \frac{\lambda}{a'} \cdot t'.$$

Den Wert für  $a'$  aus Gl. (27) eingesetzt

$$(28a) \quad u = \frac{\xi' t' d}{k \cdot \xi \cdot f'}.$$

Setzt man  $\xi' = \xi$ , so ist das Verhältnis des Winkels  $u/t'$ , in dem der gestörte Helligkeitsbereich liegt, zum Gesichtsfeldwinkel  $d/f'$  gegeben durch

$$(29) \quad \frac{u}{t'} \cdot \frac{f'}{d} = \frac{u}{d'} = \frac{1}{k}$$

( $d'$  = Durchmesser der Schliere im Bild).

Macht man  $k=1$ , d. h. wählt man die empfindlichste Einstellung, so ist zusätzlich das ganze Bildfeld in seiner Helligkeit durch die Beugung an der Schlierenblende gestört; je größer  $k$  gegen 1 wird, um so weniger macht diese Beugungserscheinung sich bemerkbar.

Diese Betrachtungen gelten nicht nur für  $d$  als Durchmesser des gesamten Bildfeldes, sondern entsprechend auch für  $d$  als Durchmesser einer einzelnen Schliere im Objekt.

Bei sehr starker Abblendung, insbesondere, wenn das direkte Licht gerade ganz ausgeblendet ist, kann man nun feststellen, daß dann eine

<sup>1</sup> Gegebenenfalls die Spiegel- oder Objektivfassung.

Helligkeitsumkehr der durch die soeben beschriebene Beugungserscheinung bedingten Lichtverteilung eintritt (Abb. 27). Wie kommt das zustande? Verantwortlich dafür ist die nochmalige Beugung an der Schlierenblendenkante des von den Berandungen des Objektes bereits einmal abgelenkten, den Beugungssaum bildenden Lichtes zu machen (vgl. Abb. 23; bei weißem Licht sind natürlich keine einzelnen Streifen vorhanden).

Es sei nun im folgenden *das über die Empfindlichkeit und die Beugung Gesagte an Hand eines Beispiels zusammengefaßt*. Die Brennweite  $f'$  des für die Schlierenanordnung verwendeten Hohlspiegels (bzw. Objektivs) sei 5,15 m.

Mit Hilfe von Gl. (18) ist die relative Empfindlichkeit zu berechnen. Sie ist in Abb. 28 für den Wert  $\varepsilon = 1,939 \cdot 10^{-5} = 4$  sec aufgetragen. Gleichzeitig ist der noch sichtbar zu machende Ablenkwinkel  $\varepsilon$  in der Schliere angegeben, wenn  $\Delta E^*/E^* = 5\%$  angenommen wird.

Die Kante der Schlierenblende sei zunächst 5 mm vom Rande des Lichtquellenbildes entfernt. In dieser Stellung gibt noch ein Ablenkwinkel von 10 sec eine Helligkeitsänderung von 5%.

Wird jetzt die Schlierenblende zugezogen, so ändert sich die relative Empfindlichkeit zunächst nur wenig; d. h. das Aussehen einer Schliere mit einem bestimmten  $\varepsilon$  (z. B. 4'') bleibt annähernd gleich (vgl. die linke Skala in Abb. 28). Es kommen jedoch immer mehr Feinheiten zum Vorschein; denn die gerade sichtbar werdenden  $\varepsilon$  sind auf Grund von Gl. (18) direkt proportional mit  $a'$

$$(18a) \quad \varepsilon = \frac{\Delta E^*}{E^*} \cdot f' \cdot a'.$$

Mit den Werten dieses Beispiels ( $\Delta E^*/E^* = 0,05$ ,  $f' = 5,15 \cdot 10^3$  mm) wird gerade

$$(18b) \quad \varepsilon \text{ (in Sekunden)} = 2a' \text{ (in Millimeter)},$$

ein einfacher Zusammenhang, der im vorliegenden Falle jederzeit leicht die Empfindlichkeit der Einstellung anzugeben gestattet.

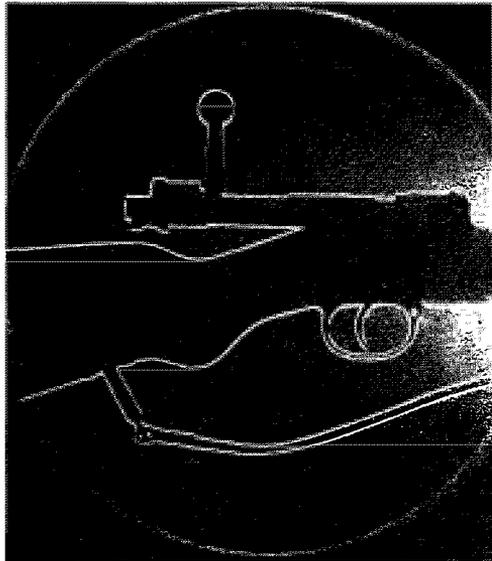


Abb. 27. Der Einfluß der Beugung an der Schlierenblendenkante auf das Aussehen des Gesichtsfeldes bei starker Abbildung.

Hat man bis auf  $a' = 1$  mm zugeblendet, so werden Ablenkwinkel von 2 sec sichtbar. Jetzt machen sich die von der ungleichmäßig erwärmten Luft des Raumes herrührenden Schlieren unangenehm bemerkbar. Ein gutes Kriterium für empfindliche Einstellung ist die Sichtbarkeit der Schlieren in der Umgebung einer in den Strahlengang hineingehaltenen Hand. Die durch diese hervorgerufenen Lichtablenkungen liegen bei Zimmertemperatur in der Größenordnung bis zu 5 sec (Abb. 29b).

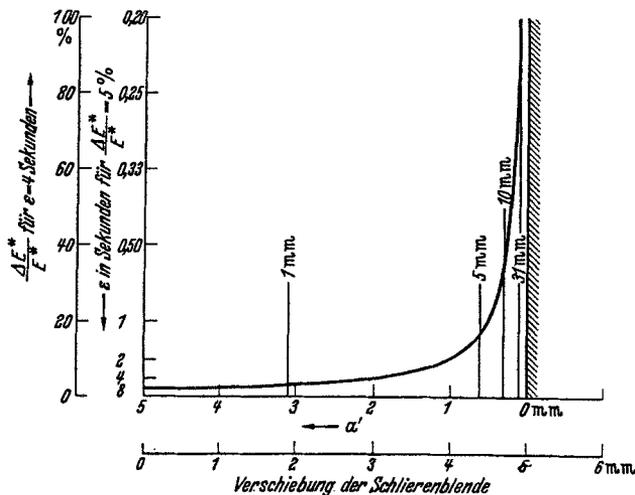


Abb. 28. Darstellung der Empfindlichkeit und der durch die Beugung gesetzten Grenzen in Abhängigkeit von der Stellung der Schlierenblende.

Wie Abb. 28 zeigt, steigt bei weiterem Abblenden die relative Empfindlichkeit außerordentlich stark an. Eine geringe Verstellung der Schlierenblende genügt jetzt, um den Kontrast innerhalb des Bildes wesentlich zu ändern.

Aber auch die Beugungserscheinungen machen sich jetzt bemerkbar. Die Unschärfe des Randes des durch eine Schliere abgelenkten Licht-

quellenbildes hängt von der Ausdehnung der Schliere ab und ist durch Gl. (22) bzw. (22a) gegeben. Mit  $\lambda = 6 \cdot 10^{-4}$  mm,  $f' = 5,15 \cdot 10^3$  mm berechnet sich daraus nebenstehende Tabelle.

Tabelle 1.

Durchmesser der Schliere $d$	Unschärfe $u$	$\epsilon_u = \frac{\lambda}{d}$
1 mm	3,09 mm	$6 \cdot 10^{-4} = 2$ min
5 mm	0,62 mm	$1,2 \cdot 10^{-4} = 24,8$ sec
10 mm	0,309 mm	$6 \cdot 10^{-5} = 12,4$ sec
20 mm	0,154 mm	$3 \cdot 10^{-5} = 6,2$ sec
50 mm	0,062 mm	$1,2 \cdot 10^{-5} = 2,5$ sec
100 mm	0,031 mm	$6 \cdot 10^{-6} = 1,24$ sec
500 mm	0,006 mm	$1,2 \cdot 10^{-6} = 0,25$ sec

Schliere gegenüber dem Betrag, der ohne Beugung vorhanden wäre, praktisch nicht geändert. Nach Gl. (23) wäre sogar ein Zuziehen der

Zieht man die Schlierenblende soweit zu, daß  $a' = u$  wird, so wird die Helligkeit der betreffenden

Blende bis zu  $u = \frac{a'}{2}$  statthaft. Damit wird  $\varepsilon = \xi \cdot \varepsilon_u = \alpha \cdot \varepsilon_u$ ;  $\alpha = \frac{1}{2} \frac{1}{u}$ . Dieser Wert ist in Abb. 28 als die obere Grenze, die durch die Beugung gesetzt wird, eingetragen. Er ist also noch mit einem Sicherheitsfaktor versehen. Somit ist noch folgender Nachweis möglich (vgl. Tabelle 2):

Hiermit ist an sich nur die Änderung der Helligkeit einer Schliere durch die Beugung erfaßt, die im Objekt selbst zustande kommt. Wie auf S. 336 nachgewiesen wurde, ist jedoch auch der durch die Beugung an der Schlierenblendenkante hervorgerufene „Beugungsschatten“ durch die gleichen Größen gegeben und es bedeuten die in Abb. 28 eingetragenen Zahlen 1, 5, 10 und

Tabelle 2. Nachweisbare Lichtablenkung  $\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{1}{u} \varepsilon_u$ .

$d$ in mm	$\varepsilon$ im Bogenmaß	$\varepsilon$ in sec
1	$3 \cdot 10^{-5}$	6
5	$6 \cdot 10^{-6}$	1,24
10	$3 \cdot 10^{-6}$	0,62
31	$0,97 \cdot 10^{-6}$	0,20

31 nun gleichzeitig die ins Objekt übertragenen ungefähren Längen des von den Berandungen fester Gegenstände ausgehenden Beugungsschattens.

Für das soeben durchgeführte Beispiel sind in Abb. 29 einige praktische Aufnahmen wiedergegeben. Die Schliere befand sich in diesem Falle im konvergenten Bündel einer Anordnung nach Abb. 14. Die Entfernung Schliere-Schlierenblende betrug 5,15 m, d. i. gleichwertig einer Brennweite  $f' = 5,15$  m der Anordnung nach Abb. 16, die für die vorausgehenden Überlegungen zugrunde gelegt wurde. In Abb. 29a ist zunächst die von einer Glühlampe ausgehende Warmluftströmung wiedergegeben. Im ersten Teilbild beginnen die Schlieren gerade sichtbar zu werden;  $a'$  beträgt 4 mm. Nach Gl. (18b) entspricht das einer Ablenkung von 8 sec, wenn 5% Helligkeitsänderung als sichtbar angenommen werden können. Mit Hilfe z. B. der Spaltmethode (vgl. Abschnitt 13, S. 346) läßt sich in einfacher Weise der Absolutwert der Lichtablenkung unmittelbar messen und feststellen, mit welcher prozentualen Helligkeitsänderung zu rechnen ist. Eine entsprechende Versuchsreihe hat ergeben, daß in einer üblichen TOEPLERSchen Anordnung bei empfindlicher Einstellung Helligkeitsänderungen von 5—8% gerade und von 10% gut aufgefaßt werden können. Für Teilbild 2 ist  $a' = 2$  mm, die Einstellung also doppelt so empfindlich; für Teilbild 3 ist  $a' = \frac{1}{8}$  mm, es muß daher bei  $\alpha = \Delta E^*/E^* = 5\%$  nach (18b) noch ein Ablenkwinkel  $\varepsilon = 0,25$  sec sichtbar sein. Damit die hierdurch hervorgerufene Helligkeitsänderung durch Beugung nicht gestört wird, muß die zugehörige Schliere mindestens eine seitliche Ausdehnung von etwa  $d = \alpha \cdot \frac{\lambda}{\varepsilon} = \frac{1}{20} \cdot \frac{\lambda}{\varepsilon} = 24,8$  mm haben (vgl. Abb. 28). Die Dimensionen der Warmluftfäden, liegen in dieser Größenordnung. Allerdings muß hierzu bemerkt werden, daß sich die obigen Ableitungen nur auf den Fall eines konstanten Ablenkwinkels innerhalb der Schliere beziehen, während in Wirklichkeit sich der Ablenkwinkel meist von Ort zu Ort ändert. Dieser allgemeine Fall dürfte jedoch nur mit einem erheblichen mathematischen Aufwand zu behandeln sein.

In Abb. 29a wie auch in den folgenden beiden ist das Objekt (d. h. die Glühlampe, die Hand bzw. der Rundkolben) gleichzeitig mit einer Hilfslichtquelle von vorne angestrahlt worden, so daß die undurch-

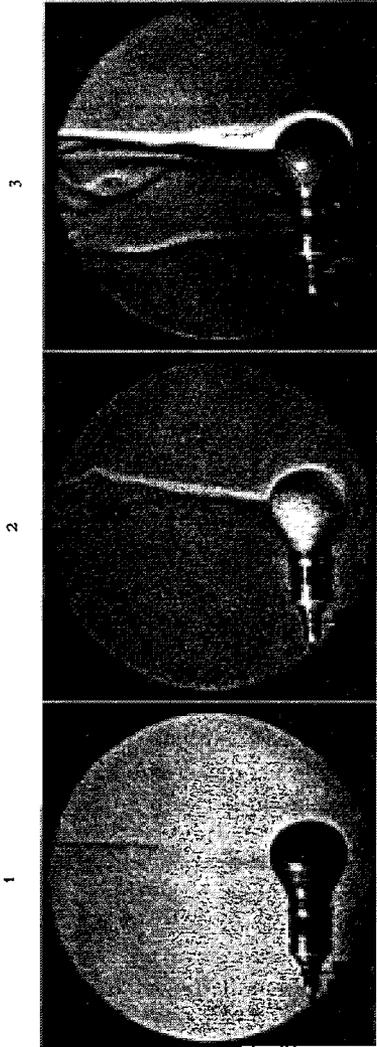


Abb. 29a. Objekt: Glühlampe, 75 Watt.  
 $a' = 4$ ;  $\frac{1}{8}$  mm  
 $a' = \frac{1}{3}$ ;  $4'20''$ ;  $5'$   
 $a' = \frac{1}{8}$ ;  $4'20''$ ;  $5'$

sichtigen Gegenstände nicht nur — wie sonst meist bei Schlierenaufnahmen — im Schattenriß erscheinen. Die Schlierenabbildung wird dadurch in keiner Weise beeinflußt und man gewinnt ein anschaulicheres Bild. Abb. 29b gibt die an einer Hand aufsteigenden Warmluftschlieren wieder. Infolge der im Gegensatz zu einer Glühlampe niedrigeren Oberflächentemperatur ist zur deutlichen Sichtbarmachung eine empfindlichere Einstellung notwendig. Bei  $a' = 1$  mm ist noch nicht viel zu sehen, auch bei  $a' = \frac{1}{3}$  hat das Bild fast noch das gleiche Aussehen (in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Darstellung in Abb. 28), dagegen sind bei  $a' = \frac{1}{8}$  und  $a' = \frac{1}{20}$  mm die Schlieren stark ausgeprägt. Die Empfindlichkeit für das letzte Teilbild beträgt 0,1 sec, zugehörige Objektgröße ohne störenden Beugungseinfluß 6,2 cm.

Als drittes Objekt ist in Abb. 29c eine offene Flasche mit Äther wiedergegeben. Die Flasche ist geneigt, jedoch nicht so weit, daß der Äther ausfließen könnte; trotzdem ist auch bei verhältnismäßig unempfindlicher Einstellung ( $a' = 4$  mm; d. h. Empfindlichkeit 8 sec) bereits ein ausgeprägter ausfließender Strahl von Ätherdampf festzustellen. Die Ablenkungen müssen

also wesentlich mehr als 8 sec betragen. Auf dem letzten Teilbild von Abb. 29c ist das direkte Licht vollkommen abgeblendet,  $a' = -0,5$  mm. Daher sind nur diejenigen Stellen des Strahles sichtbar, die einen Ablenkwinkel von mehr als  $\epsilon = \frac{0,5}{5150} = 20$  sec senkrecht zur Richtung der Schlierenblendenkante, und zwar nur in einer Richtung aufweisen. Auf diese Weise lassen sich bei stationären Vorgängen nacheinander durch

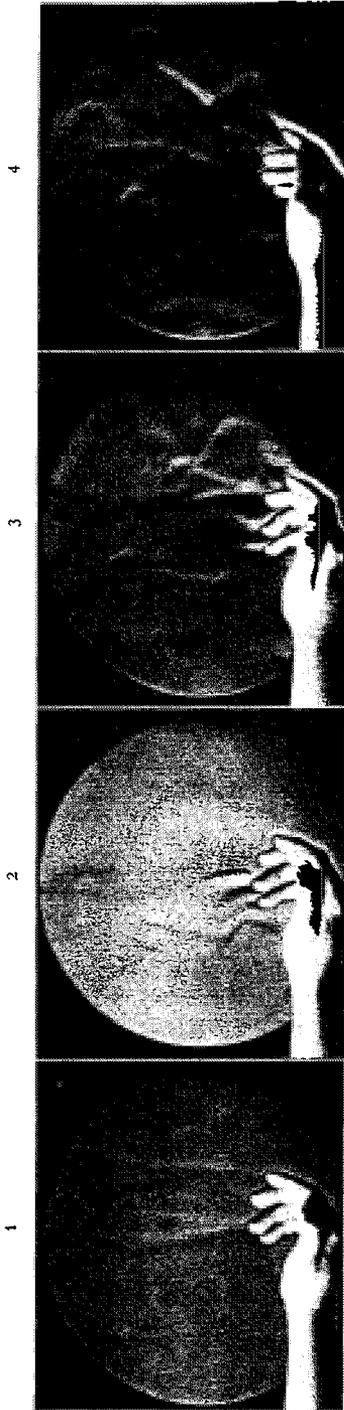


Abb. 29 b. Objekt: Hand.  $\alpha' = 1$ ;  $\frac{1}{3}$ ;  $\frac{1}{8}$ ;  $\frac{1}{36}$  mm  
 $\frac{\alpha'}{f'} = 40''$  20'' 5'' 2''

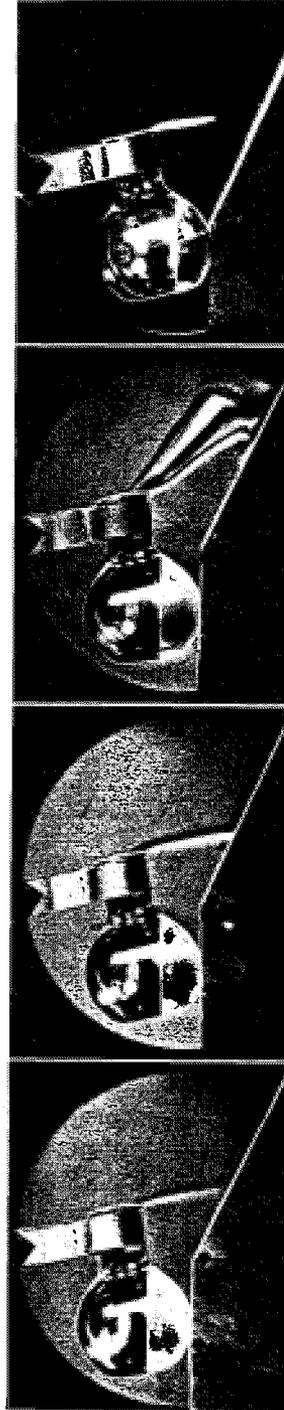


Abb. 29 c. Objekt: Offene Flasche mit Äther.  $\alpha' = 4$ ;  $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{8}$ ;  $-\frac{1}{2}$  mm  
 $\frac{\alpha'}{f'} = 2'40''$  20'' 5''  $-20''$

Abb. 29 a bis c. Das Aussehen des Schlierenbildes bei verschieden starker Abbildung.  $f' = 5,45$  m.

Veränderung von  $-a'$  die Kurven konstanter Ablenkung (Isophoten) ermitteln (vgl. S. 346).

Diese Beispiele mögen zur Veranschaulichung der Empfindlichkeit der TOEPLERSchen Schlierenanordnung genügen.

**13. Schlierenverfahren Nr. 7. (Das Gitterblendenverfahren.)** Das TOEPLERSche Schlierenverfahren dient zur Sichtbarmachung von Schlieren, für die eine große Empfindlichkeit notwendig ist. Eine quantitative Auswertung ist möglich über Helligkeitsmessungen, am zweckmäßigsten durch Vergleich mit einer Normalschliere. Nun gibt es eine Reihe von Fällen, in denen eine große Empfindlichkeit nicht notwendig ist, die aber eine schnelle und einfache quantitative Auswertung erfordern. Für solche ist das im folgenden beschriebene Gitterblendenverfahren am Platz. Die grundsätzliche Anordnung dieses Verfahrens ist in Abb. 30 wiedergegeben.

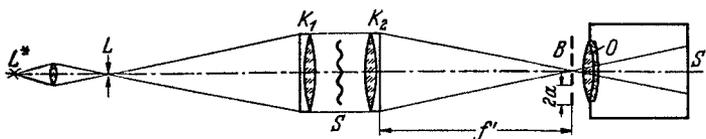


Abb. 30. Anordnung für das Gitterblendenverfahren.

Ein von der Lichtquelle  $L^*$  beleuchteter Spalt  $L$  wird über das optische System  $K_1$  und  $K_2$  in einer freien Öffnung des Gitters  $B$  abgebildet. Das Gitter besteht aus Öffnungen und Gitterstäben, die im allgemeinen untereinander gleich groß sind<sup>1</sup>. Die Gitterkonstante betrage  $2a$ , dann ist  $a$  die Breite der Stäbe und der Öffnungen. Das Bild des Spaltes habe eine Breite, die etwas geringer ist als  $a$ . Das Objekt  $S$  wird im übrigen genau wie beim TOEPLERSchen Verfahren mit Hilfe des Objektivs  $O$  in  $S'$  abgebildet. Erfolgt keine Ablenkung des Lichtes in  $S$ , so ist das Gesichtsfeld gleichmäßig hell. Für eine Ablenkung um einen Winkel  $\varepsilon$ , der gerade so groß ist, daß das Licht auf den ersten Gitterstab verschoben wird, tritt vollkommene Verdunklung ein. In diesem Falle ist

$$\varepsilon = a \cdot f'.$$

Bei der doppelt so großen Ablenkung fällt das Licht wieder durch die nächste Öffnung, es tritt Aufhellung ein usw. Man erhält auf diese Weise im Bildfeld Kurven konstanter Ablenkung senkrecht zur Richtung der Gitterstäbe. Sie entsprechen den Kurven konstanter Helligkeit beim TOEPLERSchen Verfahren und seien daher auch als Isophoten bezeichnet. Auf Grund eines derartigen Bildes läßt sich meist sofort angeben, wie groß für einen Punkt im Objekt die Lichtablenkung ist. (Als Beispiel für die Anwendung des Verfahrens s. Abb. 31, ferner die Abb. 34 u. 77.) Allerdings muß man die Ordnungszahl jeder Isophote eindeutig festlegen können, d. h. man muß wissen, durch welche Öffnung der Gitterblende das betreffende Licht gefallen ist. Das ist meist immer dann möglich, wenn

<sup>1</sup> In manchen Fällen ist es durchaus zweckmäßig, die Öffnungen und Stäbe nicht gleich groß zu machen.

man sich auf Grund anderweitiger Schlüsse bereits ein ungefähres Bild über den Verlauf der Lichtablenkung im Objekt machen kann. Es gibt aber auch einen unmittelbaren Weg zur Kennzeichnung der Ordnungszahl: die einzelnen Öffnungen der Gitterblende können mit voneinander verschiedenen Farbfiltern versehen werden. Man erhält dann ein farbiges Bild des Objekts; jede Farbe entspricht einer ganz bestimmten Ordnungszahl. Die Anfertigung solcher Farbgitter geschieht am einfachsten in der Weise, daß von einem auf Karton in genügend großem Maßstab gezeichneten Schwarz-Weiß-Gitter Reproduktionen auf Diapositivplatten in der

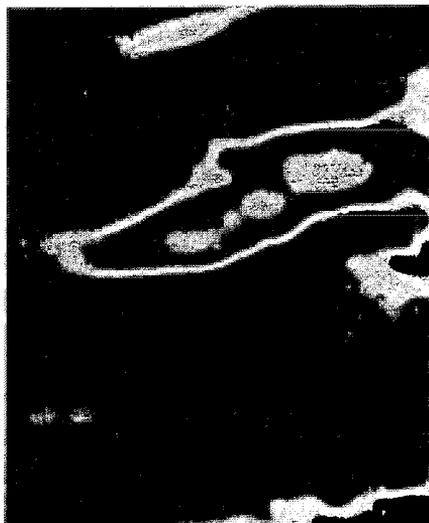


Abb. 31 a.

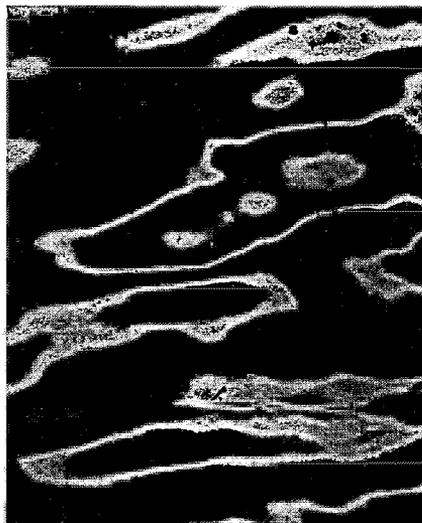


Abb. 31 b.

Abb. 31 a und b. Schlierenaufnahme einer mundgeblasenen Glasplatte. In Abb. 31 a ist zur Festlegung der Ordnungszahl das Gitter teilweise verdeckt.

gewollten Größe hergestellt werden. Auf der Platte lassen sich dann die Zwischenräume leicht mit Filterfarben einfärben. Die Farben sind so zu wählen, daß sie sowohl für das Auge als auch bei der Photographie auf einem Farbfilm sich genügend voneinander unterscheiden. Auf Farbechtheit bei der Photographie braucht natürlich kein Wert gelegt zu werden. Dieses Verfahren ist für die schnelle Auswertung größerer Ablenkungen (etwa  $\frac{1}{2}$  min und darüber) sehr geeignet. Möchte man nicht den Wert der Ablenkungen in einer bestimmten Richtung (d. h. senkrecht zur Richtung der Gitterstäbe) registriert haben, sondern lieber den Absolutwert der Ablenkungen, so läßt sich das in einfacher Weise durchführen, indem man eine kreisförmige Blende bei  $L$  wählt (s. Abb. 30) und in  $B$  eine kreisförmige Gitterblende anordnet.

Ein Beispiel für die Anwendung des farbigen Gitterblendenverfahrens gibt Abb. 32 auf Tafel I. Es handelt sich um eine Glasplatte mit verhältnismäßig starken Lichtablenkungen, für die eine Gitterblende mit

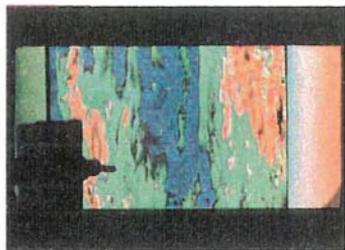


Abb. 7.

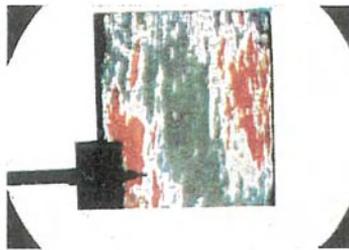


Abb. 32.



Abb. 67.



Abb. 36.



Abb. 126.



Abb. 127.

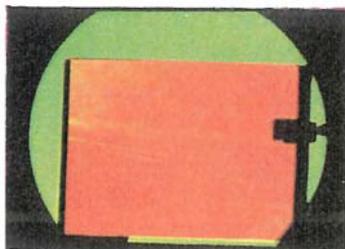


Abb. 64.

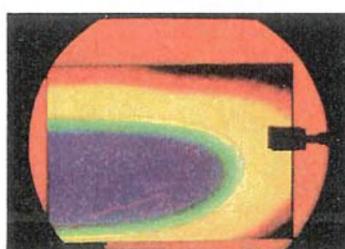


Abb. 65.

Farbaufnahmen nach dem Gitterblenden- und Prismenverfahren.

so großer Gitterkonstanten ausgewählt wurde, daß die Aufnahme Abb. 32 der Aufnahme Abb. 7 nach dem Schlierenverfahren Nr. 3 entspricht. Man erkennt auf dem Bild zwei Farbbereiche: rot und blaugrün. Jeder Bereich entspricht einer bestimmten durch die Daten der Anordnung gegebenen Ablenkung.

Weitere Beispiele für das Verfahren bringen die Abb. 59, 67 bis 73 und 113, die an den entsprechenden Stellen im Text näher beschrieben sind.

Bei der Untersuchung, welchen Einfluß die Beugung hat, kann man von einer Lichtquelle ausgehen, die gerade einen Spalt der Gitterblende ausleuchtet. Die dadurch hervorgerufene Beugungsfigur eines Bild-

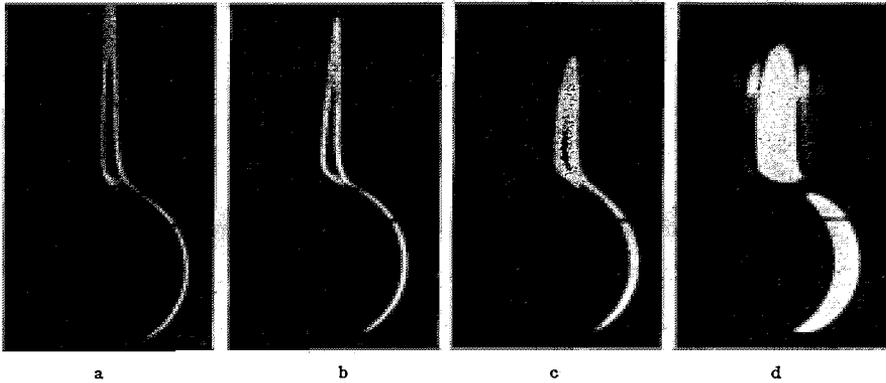


Abb. 33 a bis d. Beugung an einer spaltförmigen Schlierenblende, Spaltbreiten: a 3,27 mm, b 1,60 mm, c 0,75 mm, d 0,38 mm,  $t' = 135$  cm.

punktes hat entsprechend Abb. 25 ein Hauptmaximum und mehrere Nebenmaxima<sup>1</sup>. Der Abstand des ersten Minimums von der Mitte der Beugungsfigur ist gleich

$$(30) \quad u = \frac{\lambda t'}{a}$$

(Beispiel:  $\lambda = 6 \cdot 10^{-4}$  mm,  $a = 1$  mm,  $t' = 1500$  mm,  $u = 0,9$  mm, d. h. die Breite des mittleren Streifens zwischen den beiden Minima beträgt 1,8 mm).

Abb. 33 gibt Aufnahmen wieder, die mit vier Spaltbreiten ( $a = 0,38$  bis 3,27 mm) durchgeführt worden sind. Als Objekt diente ein horizontales Heizrohr, und zwar wurde eine starke seitliche Ablenkung herausgegriffen, die nur eine schmale Lichtlinie im Bild des Objekts liefert. Man erkennt auf den Aufnahmen deutlich das Haupt- und mehrere Nebenmaxima. Nun liegen im Objekt die Punkte mit einer etwas kleineren bzw. etwas größeren Ablenkung unmittelbar neben der abgebildeten Linie. Gibt man den Nachbarspalt der Gitterblende frei, so muß daher eine zweite Linie

<sup>1</sup> In Abb. 25 ist die Beugung an einer kreisförmigen Blende aufgetragen, während es hier auf die Beugung an einem Spalt ankommt.

mit ihren Nebenmaxima im Bild des Objekts erscheinen, die unter Umständen so dicht neben der hier abgebildeten liegen, daß weitere Interferenzerscheinungen auftreten und die Hauptmaxima der beiden Linien gar nicht mehr zu erkennen sind.

Die geeignete Wahl der Gitterkonstanten sowie der Spaltbreite ist daher vom Objekt abhängig. Ist der Spalt sehr breit, so ist zwar die durch ihn hervorgerufene Beugung sehr klein, aber man erfaßt dafür einen zu großen Bereich der Ablenkungen, so daß dadurch die Isophote im Bild wieder breit wird. Die optimale Spaltbreite liefert die schmäleste Isophote. Die Gitterkonstante, d. h. der Abstand des nächsten Spaltes, ist bestimmt durch die Bedingung, daß die Isophoten gerade nicht mehr miteinander interferieren.

Abb. 34 gibt — wieder mit dem horizontalen Heizrohr als Objekt — einige Beispiele für den Einfluß der Spaltbreite und der Gitterkonstanten.

Die Teilbilder a bis d sind bei der gleichen Gitterkonstanten, aber abnehmenden Spaltbreiten aufgenommen worden. Lage und Anzahl der Isophoten müßten auf diesen 4 Bildern untereinander gleich sein. Die Abb. 34b dürfte das für die Auswertung am geeignetsten sein, da hier die Isophoten am besten voneinander getrennt sind. Eine starke gegenseitige Verwaschung zeigt bereits Abb. 34c, während die Abb. 34d infolge der Beugung

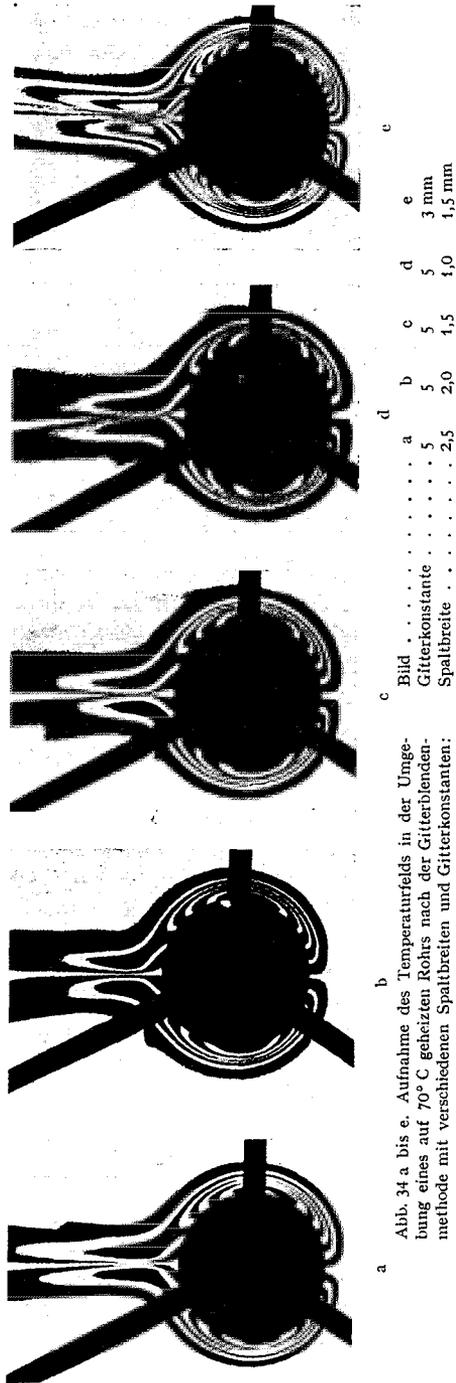


Abb. 34 a bis e. Aufnahme des Temperaturfelds in der Umgebung eines auf 70° C geheizten Rohrs nach der Gitterblendmethode mit verschiedenen Spaltbreiten und Gitterkonstanten:

vollkommen unscharf erscheint. In Abb. 34e ist die Gitterkonstante kleiner (statt 5 nur 3 mm); das führt zu erheblich störenden Überlagerungseffekten, so daß die Aufnahme nicht mehr auswertbar ist.

Um den Fehler auszuschalten, der durch die Überlagerung der Beugungserscheinungen bei mehreren nebeneinander liegenden Isophoten entsteht, braucht man auf einer Aufnahme nur eine Isophote abzubilden; d. h. man würde nur jeweils einen Spalt der Gitterblende freigeben und nacheinander die verschiedenen Isophoten photographieren. Man kann in diesem Fall auch ganz auf die Spaltblende verzichten und eine einfache Schlierenblende verwenden, die mit einer Mikrometerschraube um bestimmte Beträge verschoben wird. Im Bildfeld würde dann die Schwarz-Weißgrenze der Lage der Isophote entsprechen. Allerdings geht dieses Verfahren nur bei stationären Vorgängen. Bei solchen könnte man auch auf das Photographieren verzichten und die Isophoten im Bildfeld unmittelbar mit einem Meßmikroskop ausmessen. Umgekehrt kann man, wenn man von einem bestimmten Punkt im Objekt ausgeht, mit Hilfe einer Meßschraube entweder die Schlierenblende oder den Lichtquellenspalt bei fest gehaltener Schlierenblende so verschieben, daß der auszumessende Punkt genau auf der Schwarz-Weißgrenze liegt. Diese Art der Anwendung ist in der in der letzten Zeit sehr stark entwickelten Ultrazentrifugen-Meßtechnik gebräuchlich und ist dort unter der Bezeichnung „Spaltmethode“ bekannt geworden (135). Im Abschnitt 30 wird näher hierauf eingegangen.

**14. Schlierenverfahren Nr. 8.** Das Schlierenverfahren Nr. 7 hätte im Prinzip auch so durchgeführt werden können, daß man eine Reihe von farbigen Lichtspalten nebeneinander in  $L$  angeordnet und bei  $B$  eine einfache Spaltblende verwendet hätte. Es wäre das die umgekehrte Anordnung wie im Schlierenverfahren Nr. 7; sie wäre allerdings in bezug auf die Art der Ausleuchtung der Spalte etwas schwieriger durchzuführen. Diese Überlegung führt jedoch zu einem neuen Prinzip: in  $L$  kann wie bisher ein einfacher Spalt angeordnet werden, der mit normalem weißen Licht beleuchtet wird; das Licht wird dann in einem Dispersionsprisma farbig zerlegt (Abb. 35).

Infolge der Lichtablenkung in der Schliere trägt dann ein bestimmter Farbanteil zur Abbildung des betreffenden Punktes bei. Man erhält auf diese Weise auch ein farbiges Bild des Objekts; jeder Farbe entspricht ein ganz bestimmtes  $\epsilon$ . Für die Dispersion des Prismas gibt es einen günstigsten Wert. Bei zu großer Dispersion ist die Farbänderung — also auch die Empfindlichkeit — für ein bestimmtes  $\epsilon$  sehr klein; bei zu kleiner Dispersion wird unter Umständen nicht der verlangte Meßbereich mit Farben ausgefüllt. Dieses farbiges Schlierenverfahren ist wesentlich empfindlicher als das Gitterblendenverfahren; denn dort mußte zum Hervorrufen einer Farbänderung eine Verschiebung um den Wert der ganzen Gitterkonstanten erfolgen. Einer beliebigen Verkleinerung der Gitterkonstanten setzt das Auftreten der Beugungserscheinungen eine

Grenze. Bei Verwendung des Prismas zur Farbzerlegung kann aus Gründen der Beugung natürlich in  $B$  auch kein beliebig kleiner Spalt genommen werden, jedoch ruft bereits eine geringe Verschiebung des Lichtes vor der Spaltblende eine Farbenänderung hervor. Es entspricht so das Schlierenverfahren Nr. 8 dem TOEPLERSchen Verfahren; die dort hervorgerufenen Helligkeitsänderungen sind hier in Farbänderungen umgewandelt. Diese Anordnung ist von G. STAMM aufgebaut und untersucht worden, auch hat er zahlreiche Aufnahmen durchgeführt. Abb. 36 auf Tafel I zeigt als Beispiel die von einem brennenden Streichholz aufsteigende warme Luft. Der Untergrund ist grün; Ablenkungen in der einen Richtung — die beim TOEPLERSchen Verfahren z. B. eine Aufhellung hervorrufen würden — ergeben hier Farbänderungen über gelb bis rot. Von einer bestimmten Ablenkung ab tritt vollkommene Schwärzung ein. In der

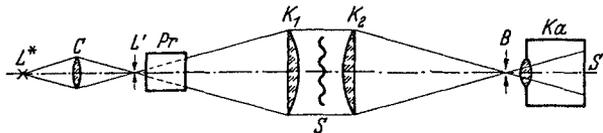


Abb. 35. Schema für das Schlierenverfahren Nr. 8 ( $Pr$  = geradsichtiges Dispersionsprisma).

anderen Richtung — entsprechend Verdunkelung beim TOEPLERSchen Verfahren — erscheinen hier die Farben über blau bis violett. Zwei weitere Aufnahmen nach dem Prismenverfahren geben die Abb. 64 und 65 wieder.

Das Schlierenverfahren Nr. 8 würde dem Gitterblendenverfahren entsprechen, wenn man eine Lichtquelle verwendet, die nur begrenzte Wellenlängenbereiche ausstrahlt. Bei Zerlegung durch das Prisma hat man dann mehrere praktisch nebeneinander liegende farbige Lichtspalte. Bei geeigneter Wellenlängenverteilung könnten diese in einem gewollten konstanten Abstand voneinander liegen. Zum Zweck einer einfachen Auswertung und Zuordnung der Farben kann dies unter Umständen sehr nützlich sein.

**15. Weitere Möglichkeiten für Schlierenanordnungen mit optischer Abbildung des Objekts.** Das Grundprinzip der bisher beschriebenen Anordnungen ist die Kombination einer optischen Abbildung des Objekts mit einer Kennzeichnung der Lichtablenkung im Bild desselben. Im allgemeinen dient die Helligkeit eines Punktes als Maßstab der Lichtablenkung. Es wurde gezeigt, daß auch eine Farbskala zu brauchbaren Anordnungen führt. Welche weiteren Möglichkeiten zur Kennzeichnung der Größe der Lichtablenkung bestehen noch? Außer Intensität und Farbe ist für einen Lichtstrahl auch seine Polarisationsrichtung bestimmend. Es wäre durchaus möglich, diese für ein Schlierenverfahren auszunutzen. Man muß zu diesem Zweck mit polarisiertem Licht arbeiten und am Ort der Schlierenblende eine Vorrichtung verwenden, die die Polarisationsene in Abhängigkeit von der Größe der Lichtablenkung

um bestimmte Werte dreht. Die Beobachtung erfolgt dann über einen Analysator, der je nach seiner Stellung jede gewünschte Isophote sichtbar macht. Allerdings ist eine photographische Registrierung des gesamten Bildfeldes mit einer Fixierung der Polarisationsrichtung des auffallenden Lichts nicht möglich, da es entsprechendes Photomaterial bisher nicht gibt.

Wenn man auf eine stetige Wiedergabe des Objekts verzichtet und dieses durch eine Reihe zueinander paralleler Spalten aufteilt, so läßt sich die Ablenkung für jeden Punkt durch eine zweite zusätzlich hervorgerufene Ablenkung senkrecht zur Richtung des Spaltes kennzeichnen. Zu dem Zweck kann man z. B. in der TOEPLERSchen Anordnung am Ort der Schlierenblende eine spiegelnde Schraubenfläche anbringen, an der man das Licht reflektieren läßt (Schlierenverfahren Nr. 9). Dann wird jeder Ablenkung nach unten gleichzeitig eine verhältnismäßige Ablenkung

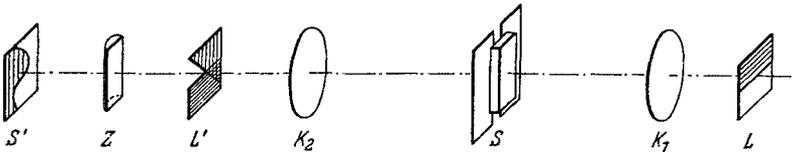


Abb. 37. Schematische Anordnung des Verfahrens nach THOVERT.

zur Seite überlagert. Auf diese Weise erhält man eine Reihe von Kurven, die unmittelbar eine graphische Auftragung der Werte für die Lichtablenkung darstellen. Die spiegelnde Schraubenfläche wurde vom Verfasser in einfacher Weise dadurch realisiert, daß ein verspiegeltes Stahlband passend verspannt wurde.

In manchen Fällen der Praxis genügt die Ermittlung der Lichtablenkung längs eines Spaltes im Objekt (z. B. in der Ultrazentrifugen-Meßtechnik). Es ist dann die von THOVERT angegebene Anordnung verwendbar (Schlierenverfahren Nr. 10). Sie sei in Abb. 37 kurz erläutert. Die Lichtquelle  $L$  sei eine ausgedehnte leuchtende Fläche mit einer geradlinigen Begrenzung, die horizontal durch die optische Achse geht. Sie wird über  $K_1$  und  $K_2$  in  $L'$  abgebildet.  $S$  ist das zu untersuchende Objekt von dem durch eine Blende nur ein vertikaler Streifen freigegeben wird.  $K_2$  bildet (wenn wir zunächst die Zylinderlinse  $Z$  als nicht vorhanden annehmen) gleichzeitig  $S$  in  $S'$  ab, es erscheint dort also auch ein vertikaler Streifen. In  $L'$  befindet sich eine schrägliegende Blende, die durch die optische Achse geht. Jetzt wird in  $Z$  zusätzlich eine Zylinderlinse angeordnet, die für horizontale Schnitte eine Abbildung von  $L'$  nach  $S'$  bewirkt, während sie für den Verlauf der Lichtstrahlen in vertikaler Richtung als nicht vorhanden angesehen werden kann.

Erfolgt nun in einem Punkt von  $S$  eine Ablenkung der Lichtstrahlen in vertikaler Richtung, so verschiebt sich in  $L'$  für diesen Punkt die Schwarz-Weißgrenze mit der Blendenkante in seitlicher (horizontaler) Richtung. Diese seitliche Verschiebung wird in  $S'$  durch die Zylinderlinse maßstabsgetreu abgebildet, während die vertikale Zuordnung zum Objekt erhalten bleibt. Dadurch erhält man in  $S'$  eine kurvenförmige

Schwarz-Weißgrenze, deren horizontale Ordinate der vertikalen Ablenkung des betreffenden Punktes im Objekt proportional ist. Eine gleichzeitig erfolgende Lichtablenkung in horizontaler Richtung im Objekt hat keinen Einfluß, da sie nur eine Verschiebung der Leuchtfläche  $L'$  parallel zur Schwarz-Weißgrenze bewirkt.

## II. Schlierenverfahren ohne optische Abbildung des Objekts.

### 16. Das direkte Schattenverfahren (Schlierenverfahren Nr. 11).

Alle bisher beschriebenen Verfahren zur Sichtbarmachung und Untersuchung von Schlieren erfordern einen mehr oder weniger großen Aufwand an optischem Gerät. Als erster wies wohl DVOŘAK im Jahre 1880 darauf

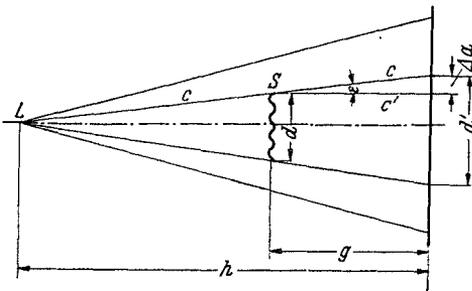


Abb. 38. Das direkte Schattenverfahren.

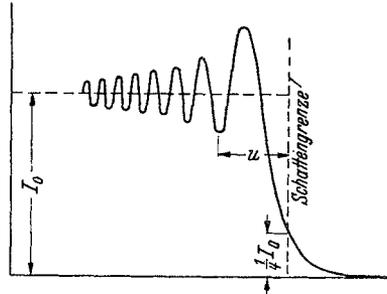


Abb. 39. Beugung an einer geraden Kante.

hin (6), daß bereits eine äußerst einfache Anordnung Schlieren sichtbar zu machen gestattet: man braucht nur mit einer möglichst punktförmigen Lichtquelle die Schliere zu durchleuchten, dann wird man auf einem Schirm, der das Licht auffängt, infolge der Lichtbrechung in der Schliere deren Vorhandensein an einer ungleichmäßigen Helligkeitsverteilung erkennen.

In Abb. 38 sei  $L$  die möglichst punktförmige Lichtquelle,  $S$  die Schliere. Ein Lichtstrahl  $c$  erfahre in der Schliere eine Ablenkung um den Winkel  $\varepsilon$ . Dadurch gelangt er auf dem Schirm an eine Stelle, die um  $\varepsilon \cdot g = \Delta a$  von der ursprünglichen entfernt ist. Die dadurch hervorgerufene Helligkeitsänderung wird dann die Schliere am empfindlichsten nachweisen können, wenn die Ablenkung  $\Delta a$  im Verhältnis zur Größe des Schattenbildes der Schliere ( $d'$ ) möglichst groß ist; nun ist  $\Delta a = \varepsilon \cdot g$  und  $d' = \frac{h}{h-g} \cdot d$ , also

$$(31) \quad \frac{\Delta a}{d'} = \frac{\varepsilon}{d} \cdot \frac{g(h-g)}{h}.$$

Da  $\varepsilon/d$  als vorgegebene Konstante der Schliere anzusehen ist, muß zum Erreichen der größten Empfindlichkeit  $\frac{g(h-g)}{h}$  möglichst groß gemacht werden. Setzt man  $g/h = x$ , so ist

$$(32) \quad \frac{\Delta a}{d'} = \frac{\varepsilon}{d} \cdot h \cdot x(1-x),$$

$x(1-x)$  hat bei  $x = 1/2$  ein Maximum (s. Abb. 40).

Damit folgt für empfindliche Einstellung:

1. Die Gesamtentfernung  $h$  muß möglichst groß sein.
2. Die Schliere muß sich etwa in der Mitte zwischen der Lichtquelle und dem Schirm befinden.

Der Rand einer Schliere kann für das vorbeifallende Licht als die Kante einer Blende angesehen werden. An dieser tritt daher eine Beugung auf, die die Grenze: ungestörtes Gesichtsfeld — Schliere auf dem Schirm unscharf macht (s. Abb. 39). Als Unschärfe kann etwa der Abstand von

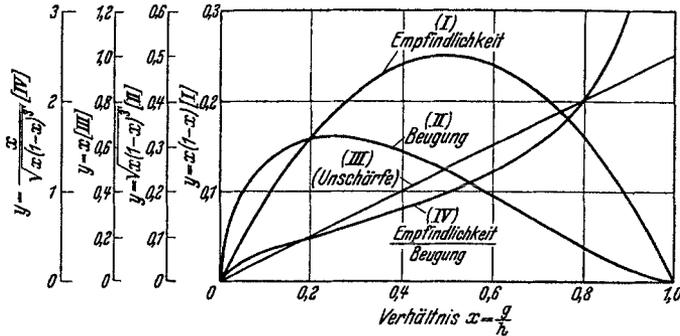


Abb. 40. Darstellung der Empfindlichkeit, Beugung und Unschärfe sowie des Verhältnisses der Empfindlichkeit/Beugung in Abhängigkeit von  $g/h$  für das direkte Schattenverfahren.

der geometrischen Schattengrenze bis zum ersten Minimum definiert werden. Dieser ist nach FRESNEL proportional zu

$$(33) \quad \sqrt{\lambda \cdot g \cdot \frac{1}{\frac{g}{h-g} + 1}}.$$

Da die Wellenlänge des verwendeten Lichtes auch als Konstante anzusehen ist, wird

$$(34) \quad u = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{g(h-g)}{h}},$$

$$u = \text{const} \cdot \sqrt{h} \cdot \sqrt{\frac{g}{h} \left(1 - \frac{g}{h}\right)}.$$

Schreiben wir wieder für  $g/h = x$ , so ist

$$(35) \quad u = \text{const} \sqrt{h} \sqrt{x(1-x)}.$$

Die Beugung stört den Nachweis und eine eventuelle Auswertung der Schlieren um so weniger, je kleiner  $u$  im Verhältnis zu  $d'$  ist

$$d' = \frac{h}{h-g} \cdot d = \frac{1}{1-x} \cdot d,$$

damit wird

$$(36) \quad \frac{u}{d'} = \text{const} \frac{\sqrt{h}}{d} \cdot \sqrt{x(1-x)^3},$$

$\sqrt{x(1-x)^3}$  hat bei  $x = 1/4$  ein Maximum (s. Abb. 40).

In bezug auf die Beugung wäre es also ungünstig, das Objekt gerade in dem Abstand  $g = h/4$  anzuordnen.

Eine weitere störende Ursache für eine scharfe Zeichnung der Schlieren auf dem Schirm ist die auf jeden Fall immer endliche Ausdehnung der Lichtquelle.

Der Durchmesser der als Lichtquelle dienenden Lochblende sei  $\delta$ ; die dadurch hervorgerufene Unschärfe auf dem Schirm sei  $\delta'$ ; es kommt nun wieder darauf an, das Verhältnis  $\delta'/d'$  möglichst klein zu halten. Es ist

$$d' = \frac{h}{h-g} \cdot d = \frac{1}{1-x} d,$$

$$\delta' = \frac{g}{h-g} \delta = \frac{x}{1-x} \cdot \delta,$$

also

$$(37) \quad \frac{\delta'}{d'} = \frac{\delta}{d} \cdot x.$$

Das heißt, die durch die Ausdehnung der Lichtquelle bedingte Unschärfe ist linear proportional dem Durchmesser der Lochblende und dem Verhältnis  $x = g/h$ . Bei gegebener Lochblende muß zum Erreichen großer Zeichnungsschärfe das Objekt sich möglichst dicht am Schirm befinden.

Fassen wir die bisherigen Ergebnisse zusammen, so kommen wir zu folgender Anweisung für die Durchführung des direkten Schattenverfahrens:

Die größte Empfindlichkeit ist vorhanden, wenn der Abstand zwischen Lichtquelle und Schirm möglichst groß ist und wenn sich das Objekt in der Mitte zwischen beiden befindet. Wie die Kurve *I* in Abb. 40 zeigt, kommt es jedoch nicht auf die genaue Einhaltung dieser letzteren Bedingung an, da sich die Empfindlichkeit bei Abweichungen des Verhältnisses  $x = g/h$  von 0,5 nur wenig ändert. Die an den Rändern der Schliere hervorgerufene Beugung wirkt sich auf die Unschärfe bei  $x = 0,25$  am stärksten aus. Eine Vergrößerung des Abstandes  $h$  vergrößert auch den Einfluß der Beugung, allerdings nur mit  $\sqrt{h}$ , während die Empfindlichkeit mit  $h$  direkt wächst. Sollten die Ablenkungen in den Schlieren so klein sein, daß die Beugung von störendem Einfluß ist, so ist es günstiger, das Verhältnis  $x = g/h$  größer als 0,5 zu machen (Kurve *IV*). Allerdings muß bei großem  $x$ , d. h. großem Abstand des Objekts vom Schirm, die Lochblende genügend kleinen Durchmesser haben, da die von der endlichen Größe der Lichtquelle herrührende Unschärfe mit zunehmendem  $x$  wächst. Je größer die Ausdehnung der Schliere ist, um so weniger macht sich die durch Beugung als auch die geometrisch-optisch bedingte Unschärfe bemerkbar.

Sehr häufig wird das Schattenverfahren angewendet, um sehr grobe Schlieren sichtbar zu machen, z. B. in gewöhnlichem Fensterglas, in Flaschen oder anderen Gebrauchsgegenständen aus Glas (s. Abb. 42, 43 und 44).

In diesem Falle kommt es dann nicht auf eine sehr empfindliche Einstellung an — im Gegenteil, diese ist sogar, wie wir sofort sehen werden, von erheblichem Nachteil.

Man möchte aber dafür ein möglichst helles Bild auf dem Schirm haben, um nicht gezwungen zu sein, in einem verdunkelten Raum zu arbeiten. Als Lichtquelle wird man daher eine solche mit möglichst hoher Leuchtdichte auswählen, wie z. B. eine Bogenlampe oder eine Quecksilberhochdrucklampe. Diese kann entweder unmittelbar verwendet werden, oder aber zur besseren Regelung der Zeichnungsschärfe erfolgt zunächst eine Zwischenabbildung mit Hilfe eines Kondensors auf einer Lochblende. In beiden Fällen ist dann aber zur Erreichung der gewünschten Helligkeit auf dem Schirm der Durchmesser der Lichtquelle so groß, daß eine ausreichende Zeichnungsschärfe nur vorhanden ist, wenn  $x$ , d. h.  $g/h$ , genügend klein ist.

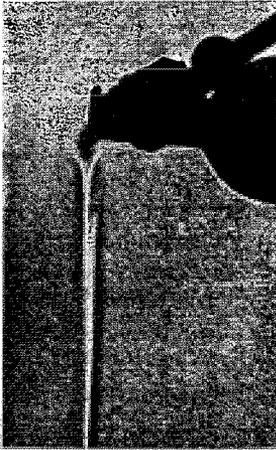


Abb. 41. Aus einer offenen Flasche entströmender Ätherdampf. Aufgenommen nach dem Schattenverfahren. (Aus Heizung u. Lüftung Dez. 1932.)

Das direkte Schattenverfahren ist ein Schlierenverfahren ohne optische Abbildung des Objekts. Das hat sehr wesentliche Konsequenzen: Das durch die Schliere abgelenkte Licht fällt an irgendeine Stelle auf den Schirm und erhöht dort die Helligkeit. Dadurch erhält die Projektion der Schliere weniger Licht als das normale Gesichtsfeld. Die Schlieren sind also als dunkle Stellen maßstabsgetreu auf dem Schirm zu erkennen. Anders ist es mit den hellen Stellen. Diese sind nicht hervorgerufen durch eine Lichtablenkung in den entsprechenden Stellen im Objekt, sondern das betreffende Licht kommt aus irgendeiner nicht ohne weiteres angebbaren Richtung. Nun sind aber die hellen Lichterscheinungen weitaus markanter als die dunklen Stellen im Schlierenbild. Als Beispiel diene die Abb. 41, die einen nach dem Schattenverfahren aufgenommenen Ätherdampffaden wiedergibt, der einer offenen Flasche mit Äther entströmt. Dunkler als der Untergrund sind zunächst die Umrisse des strömenden Ätherdampfes zu erkennen; diese sind maßstabsgetreu. Viel ausgeprägter ist aber die helle Linie innerhalb des Fadens, die sich oben gabelt. Sie enthält das gesamte abgebrochene Licht. Der Schirm befand sich wahrscheinlich etwa gerade in der Brennebene des als Zylinderlinse gedachten Dampffadens.

Ein anderes Beispiel ist der Glühlampenkolben in Abb. 42. Sehr deutlich erkennt man, daß die hellen Linien kein Kennzeichen für die Lichtablenkung des betreffenden Punktes im Schattenbild des Kolbens zu sein brauchen, denn sie gehen ja sogar weit über die äußeren Umrisse hinaus. Eindeutig sind — wie bereits betont — nur die dunkleren Stellen

des Kolbens. Wo die Ablenkungen nicht sehr groß sind, liegen die hellen Streifen meist neben den dunklen, bzw. kann man es durch geeignete Wahl des Abstandes  $g$  mehr oder weniger gut erreichen. Dann wirken die Schlieren außerordentlich kontrastreich. Bei einigen „Glasfäden“ der Abb. 42 ist es der Fall.

Während beim TOEPLERSchen Schlierenverfahren die Helligkeitsänderung der Lichtablenkung unmittelbar proportional ist, kann man

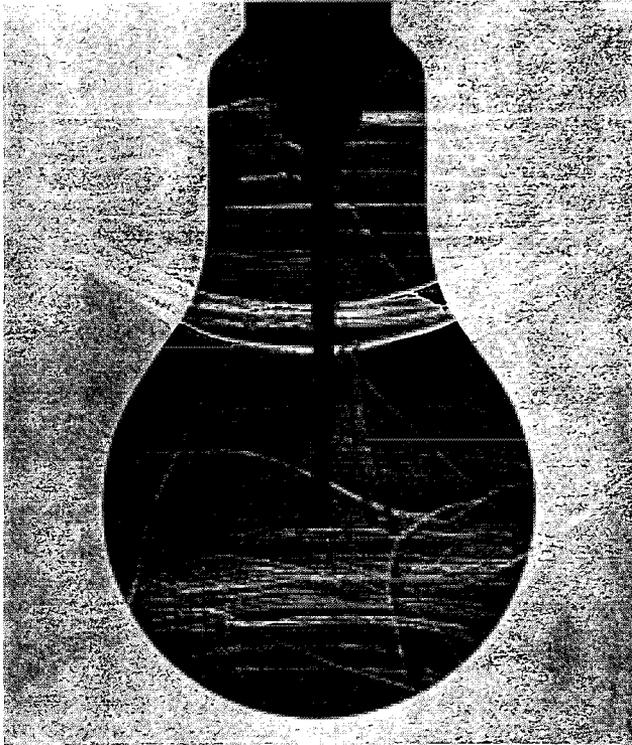


Abb. 42. Schattenbild eines Glühlampenkolbens.

sagen, daß beim Schattenverfahren (im Fall kleiner Ablenkungen) ein Nachweis der *Änderung der Lichtablenkung* erfolgt. Denken wir uns zwei Felder mit verschieden starker, aber in sich konstanter Lichtablenkung aneinandergrenzend, so würden diese beiden Felder im TOEPLERSchen Schlierenbild eine verschieden starke Schwärzung aufweisen; bei einer Schattenaufnahme dagegen wären sie gleich hell, nur das Übergangsbereich würde sich durch eine Helligkeitsänderung bemerkbar machen.

Ein Feld mit einer vom Umfeld abweichenden Lichtablenkung wird auf der einen Seite dunkel, auf der anderen hell umrandet sein. Ist das Feld schmal, so liegen der helle und dunkle Streifen im Schlierenbild nebeneinander und sind, wie bereits betont, infolge ihrer Kontrast-

wirkung besonders auffallend. Ein Beispiel hierfür ist auch die Abb. 44: das Schattenbild einer Glasplatte, die mit zahlreichen „Fäden“ durch-



Abb. 43. Schattenbild einer guten Flasche, am Hals jedoch Störungen.  
(Aus H. JEBSEN-MARWEDEL: Glastechnische Fabrikationsfehler, Berlin: Springer 1936.)

setzt ist. Bei den vier Einzelbildern ist gleichzeitig der Abstand Objekt—Schirm variiert worden und man erkennt ohne weiteres, daß die Empfindlichkeit bis zu  $g=h/2$  zunimmt.

Ein weiteres lehrreiches Beispiel, das auch die obige Ableitung für die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von  $g/h$  in sehr anschaulicher Weise bestätigt, stellt Abb. 45 dar. Es sind hier 10 Aufnahmen von einer schlierigen Glasplatte bei verschiedenem Abstand Schliere—Schirm wiedergegeben. Der Abstand Lichtquelle—Schirm betrug 3 m, der Lochdurchmesser der als Lichtquelle wirkenden Lochblende 0,3 mm. Im Original sind natürlich alle Bilder verschieden groß. Um sie vergleichen zu können, müssen sie auf gleiches Format umkopiert werden. Das ist in Abb. 45 wie auch in Abb. 44 geschehen.

Das erste Bild gibt eine Kontaktkopie der Glasplatte in derselben Anordnung ( $g=0$ ), also bei extrem harter Beleuchtung wieder. Auf ihr sind alle Blasen, Kratzer und Schmutzteilchen in der Glasplatte bereits erkennbar. Die nächste Aufnahme erfolgte in 1 cm Abstand von der Platte, die Fehler der Platte sind jetzt schon deutlicher geworden, das steigert sich in den folgenden Bildern (3,5 und 10 cm) noch sehr wesentlich. Bei 25 cm Abstand fällt an einigen Stellen das abgelenkte Licht bereits über den Rand der Platte hinaus, an anderen Stellen, insbesondere an den Ecken, wird es weit nach innen hineingebrochen. Die größten relativen Ablenkungen treten, wie es ja auch zu

erwarten war, bei  $g=h/2=150$  cm auf. Macht man den Abstand Schliere—Schirm noch größer, so nimmt die Empfindlichkeit wieder ab. Es entspricht daher das Bild mit  $g=100$  cm dem mit  $g=200$  cm, sowie das mit  $g=40$  cm dem mit  $g=260$  cm, genau wie es der Kurve I in Abb. 40 zu entnehmen ist.

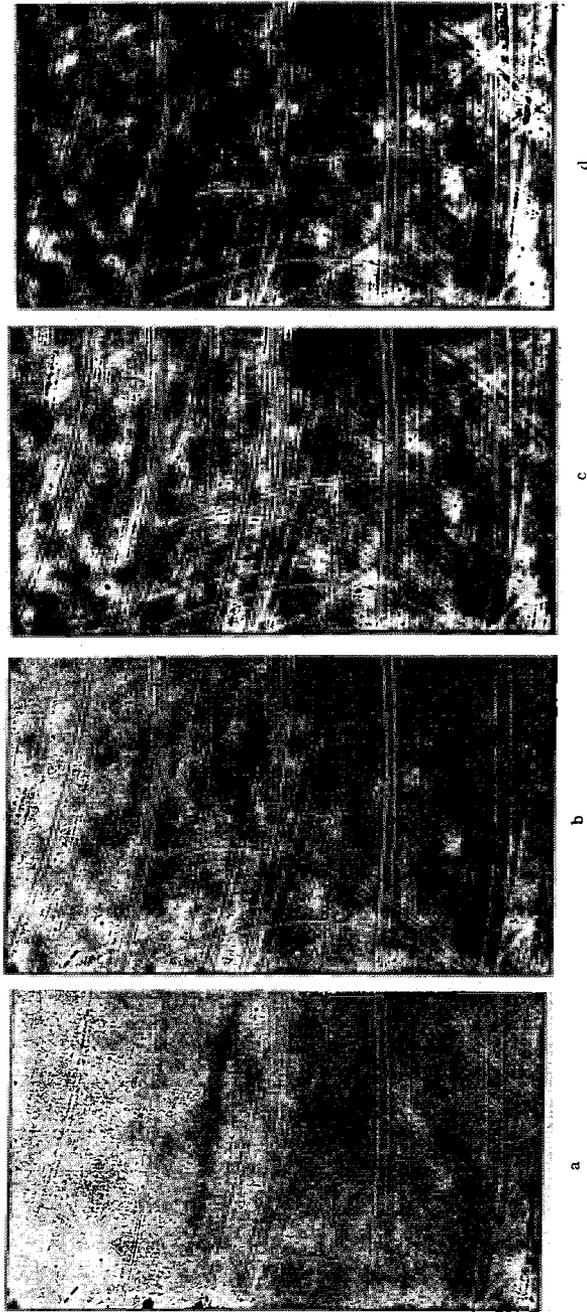
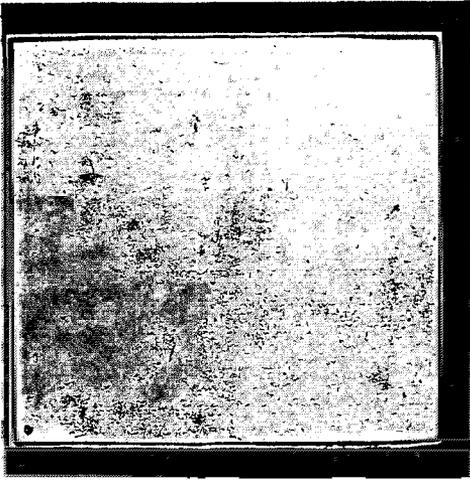


Abb. 44 a bis d. Schattenbild einer Fensterglasplatte, Entfernung Lichtquelle—Schirm 3 m.  
Entfernung Glasplatte—Schirm a 14 cm, b 30 cm, c 118 cm, d 450 cm.

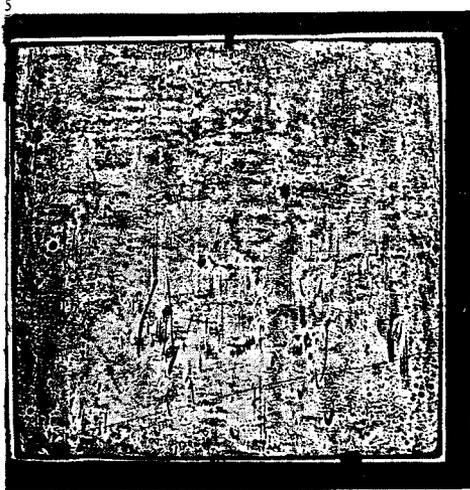
Wenn der optische Zustand des Objekts bekannt wäre, könnte man mit Hilfe der Gesetze der Optik eindeutig die Helligkeitsverteilung auf dem Schirm berechnen. Das Umgekehrte: aus dem Bild auf dem Schirm



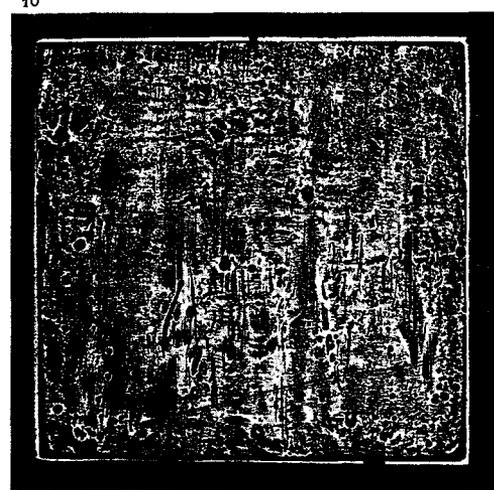
a



b



c



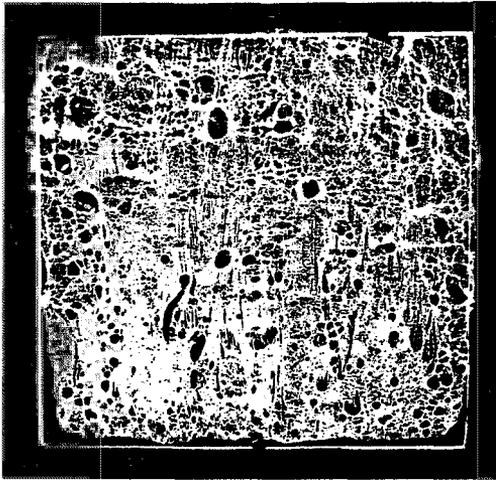
d



e

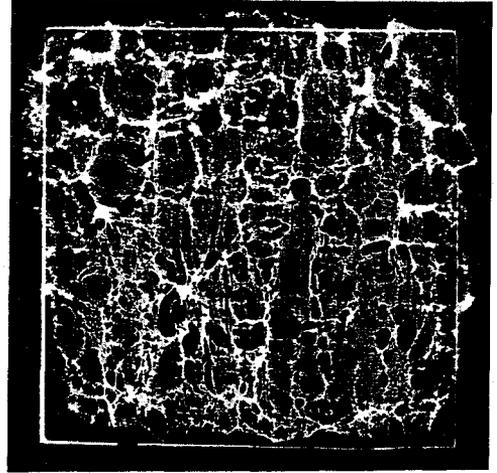
Abb. 45 a bis k. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit des direkten Schattenverfahrens von der Lage der

40



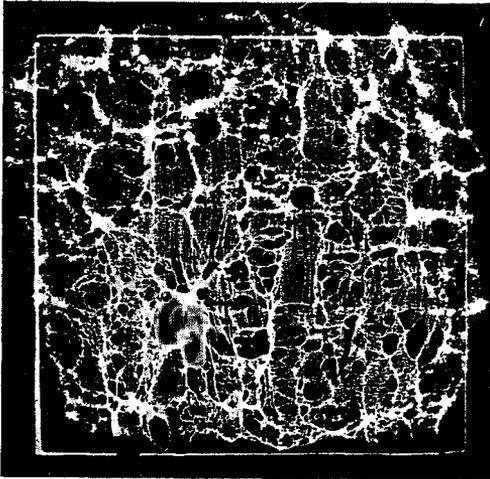
f

100



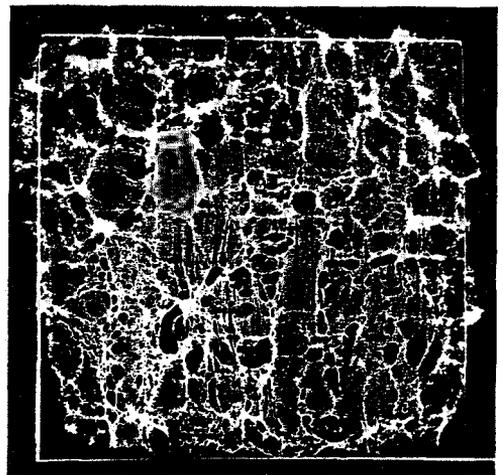
g

150



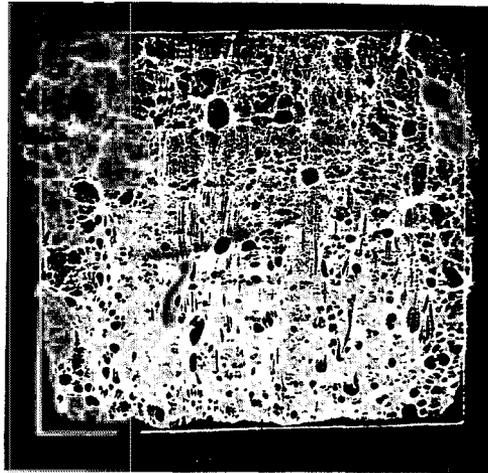
h

200



i

260



k

Schliere zwischen Lichtquelle und Schirm.  $h = 3 \text{ m}$ ,  $g = 0 \quad 1 \quad 3,5 \quad 40 \quad 25 \text{ cm}$   
 40 100 150 200 260 cm.

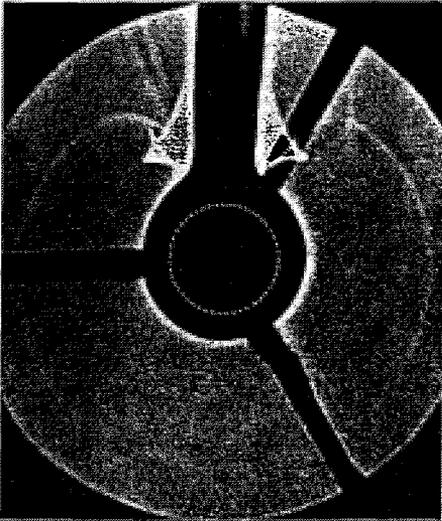


Abb. 46 a. Schattenaufnahme eines geheizten horizontalen Rohrs. Die drei radial von der Mitte ausgehenden schwarzen Streifen sind das Schattenbild der Haltevorrichtung des Rohrs. (Aus Heizung u. Lüftung.)

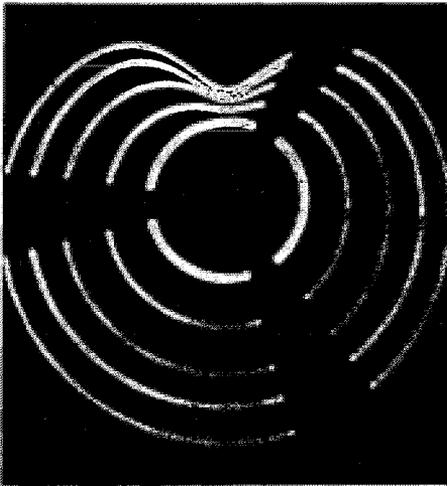


Abb. 46 b. Ablenkung des unmittelbar an der Oberfläche eines Heizrohrs streifend einfallenden Lichtes. Wandtemperatur für den inneren Kreis 21° C = Außentemperatur, für die folgenden Kurven 33,0° C; 44,6° C; 56,0° C; 67,5° C. (Aus Heizung u. Lüftung.)

den optischen Zustand im Objekt berechnen zu wollen, ist im allgemeinen nicht möglich; die wichtigste Voraussetzung dafür: die eindeutige Zuordnung der Größe und Richtung der Lichtablenkung zu jedem Punkt im Objekt ist nicht vorhanden. Sorgt man jedoch z. B. mit Hilfe von Blenden dafür, daß das Licht der Lichtquelle nur durch definierte Stellen des Vorgangs fallen kann, so kann man nach Ausmessen der Lage der entsprechenden Lichtflecke auf dem Schirm angeben, wie groß der Winkel  $\epsilon$  und welches seine Lage für die betreffenden Punkte des Vorgangs ist. Das ermöglicht dann eine weitere Auswertung. In manchen Fällen ist es sogar nicht notwendig, besondere Blenden anzubringen, sondern die Art des Vorgangs erlaubt bereits die eindeutige Ausmessung und Zuordnung der Lichtablenkung. Als Erläuterung hierfür seien zwei Bilder wiedergegeben, die für die freie Konvektion eines horizontalen, erwärmten Rohres erhalten wurden (86) (Abb. 46a und b). Das Rohr hatte einen Durchmesser von 42 mm und war 504 mm lang. Zwecks einfacher Auswertung ist es in einem solchen Fall notwendig, den Vorgang mit möglichst genau parallelem Licht zu durchstrahlen. In der Praxis geht man teilweise so vor, daß man  $h$  so groß wählt.

wie es auf Grund der zur Verfügung stehenden Räumlichkeiten irgendmöglich ist, z. B. läßt sich ein langer Korridor des Institutskellers verwenden. Bei thermo-hydrodynamischen Vorgängen stören dann aller-

dings unerwünschte Luftströmungen oft sehr stark. Im vorliegenden Falle wurde der erforderliche lange Lichtweg dadurch erheblich abgekürzt, daß sich die Lichtquelle annähernd im Brennpunkt eines Hohlspiegels befand. Wenn ein solcher zur Verfügung steht, ist das der einfachere Weg, auch kann man dann — falls notwendig — exakt paralleles Licht herstellen.

Die Entfernung vom Ende des Heizrohres bis zur Aufnahmeplatte betrug für Abb. 46 a 7,44 mm. Das Rohr hatte eine Temperatur von  $76^{\circ}\text{C}$  bei  $20,6^{\circ}\text{C}$  Zimmertemperatur. Man erkennt auf dem Bilde eine Anzahl von eigentümlichen Linien. Der innere, kreisförmige und nach oben auslaufende dunkle Raum entspricht nicht dem Rohrdurchmesser, dieser ist vielmehr nachträglich gestrichelt hineingezeichnet worden. Der kreisförmige dunkle Hof mit dem schlauchförmigen Ansatz nach oben stellt — wie bereits erläutert — das gesamte Schlierengebiet dar, aus dem das Licht herausgebrochen worden ist. In ihm befindet sich die durch die Wärmeabgabe des Rohrs erwärmte Luft. Prüft man jetzt mit Hilfe von Blenden die Zuordnung der übrigen Lichtlinien, so ergibt sich, daß das unmittelbar längs der Oberfläche des Zylinders streifend einfallende Licht jene Kurve liefert, die herzförmig in größerem Abstand den zentralen Raum umschließt. Sorgt man mit Hilfe einer ringförmigen Blende dafür, daß nur Licht in der Nähe der Zylinderoberfläche durchtreten kann, so erhält man die Herzkurve allein.

Abb. 46 b ist auf diese Weise entstanden. Und zwar sind hier die Herzkurven für verschiedene Rohrtemperaturen übereinanderkopiert. Mit steigender Rohrtemperatur vergrößert sich der Durchmesser der Kurven. Aus der Form der Herzkurve läßt sich nun in einfacher Weise die Wärmeübergangszahl für jede Stelle der Zylinderoberfläche ermitteln (s. S. 387). Sie findet sich in guter Übereinstimmung mit anderweitigen Messungen.

In einigen Fällen ist so das direkte Schattenverfahren einer unmittelbaren quantitativen Auswertung zugänglich, im allgemeinen ist das jedoch nicht möglich. Man benutzt es daher auch meist nur zum rein qualitativen Nachweis des Vorhandenseins von Schlieren. Der große Vorzug des direkten Schattenverfahrens ist die äußerst einfache Anordnung, die keinerlei Optik erfordert und dementsprechend auch beliebig groß ausgedehnte Vorgänge zu untersuchen gestattet. Zweckmäßig ist allerdings die Verwendung eines Kondensors zur Ausleuchtung der Lochblende und gegebenenfalls eines Hohlspiegels oder einer Linse zur Verkürzung des Strahlenganges.

Zu überlegen ist noch, wie man am zweckmäßigsten das auf dem im allgemeinen recht großen Schirm entstehende Schlierenbild photographisch festlegt.

In vielen Fällen wird es möglich sein, den Schirm selbst mit photographischem Papier zu bespannen und dieses unmittelbar zu belichten. Bei zu großen Objekten muß das Schirmbild mit einer besonderen Kamera photographiert werden. Schwierig wird das jedoch dann, wenn — bei

empfindlicher Einstellung — die Helligkeit des Schirmbildes gering ist und die Bewegung des Vorgangs eine genügend lange Belichtungszeit nicht zuläßt. Man muß sich dann mit der Beobachtung durch das Auge begnügen, oder aber zu einem anderen Verfahren übergehen.

**17. Schlierenverfahren Nr. 12: Die Umkehr des direkten Schattenverfahrens.** Die Empfindlichkeit des direkten Schattenverfahrens wurde entsprechend Gl. (31) proportional gesetzt der durch die Ablenkung in der Schliere auf dem Schirm hervorgerufenen Verschiebung  $\Delta a$  im Verhältnis zur Größe des Schattenbildes der Schliere. Diese Empfindlichkeit kann man nun theoretisch bis ins Unendliche wachsen lassen, wenn es möglich ist, bei konstantem  $\Delta a$  die Größe des Schattenrisses der Schliere beliebig

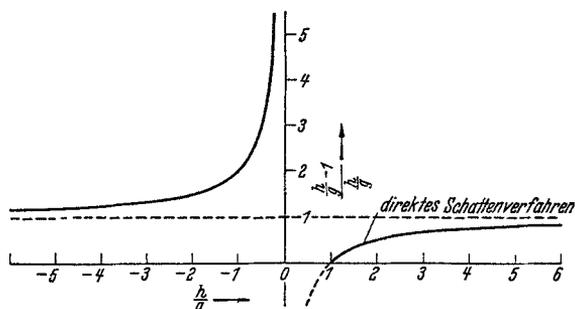


Abb. 47. Die Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Entfernung Lichtquelle-Schirm bei konstantem Abstand der Schliere vom Schirm.

klein zu machen. Gehen wir noch einmal von der Gl. (31) aus, die — in anderer Form geschrieben — folgendermaßen lautet:

$$(38) \quad \frac{\Delta a}{d'} = \frac{\varepsilon g}{d} \cdot \frac{\frac{h}{g} - 1}{\frac{h}{g}}$$

Halten wir jetzt  $g$  konstant und lassen  $h$  im Verhältnis zu  $g$  wachsen, so nimmt die Empfindlichkeit von dem Wert 0 bei  $h = g$  bis zum Wert  $\varepsilon g/d$  für  $h \rightarrow \infty$  zu. Bei  $h = \infty$  wird die Schliere mit parallelem Licht durchstrahlt, der Schattenriß hat die Originalgröße des Objekts. Verwendet man jetzt konvergentes Licht, so wird die Projektion des zu untersuchenden Objekts kleiner als dieses selbst; da  $\Delta a$  dabei im wesentlichen konstant bleibt, nimmt daher die Empfindlichkeit entsprechend zu. In

Abb. 47 ist der Gang der Funktion  $\frac{\frac{h}{g} - 1}{\frac{h}{g}}$  in Abhängigkeit von  $h/g$  graphisch aufgetragen.

Der rechte Ast der Kurve von  $h/g = 1$  bis  $h/g = \infty$  entspricht dem direkten Schattenverfahren. Der linke Ast entspricht dem Verfahren mit einem konvergenten Lichtbündel. Bei  $h/g = 0$ , d. h.  $h = 0$  wäre die Empfindlichkeit unendlich groß. In diesem Falle liegt der Vereinigungspunkt

der Lichtstrahlen unmittelbar im Schirm, die Größe des Objekts ist zu Null zusammengeschrumpft.

Zur Herstellung eines konvergenten Strahlenbündels ist natürlich wieder die Zuhilfenahme einer Optik notwendig, so daß ein großer Vorzug des direkten Schattenverfahrens damit verlorengeht. Aber trotzdem ist das vorliegende Verfahren in gewissen Fällen mit Vorteil anzuwenden. Als Beispiel möge wieder das horizontale Heizrohr dienen.

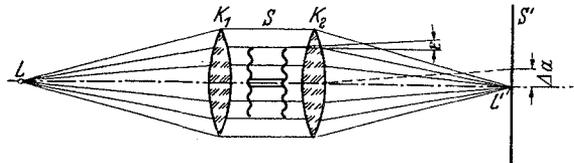


Abb. 48. Anordnung für das Schlierenverfahren Nr. 12.

In Abb. 48 sei der Vorgang in dem parallelen Strahlengang zwischen zwei Objektiven bzw. Hohlspiegeln angeordnet. Die Lichtquelle  $L$  sei möglichst punktförmig. Der Vereinigungspunkt  $L'$  des Lichtbündels befindet sich genau auf dem Schirm  $S'$ . Belichtet man auf den Schirm gebrachtes photographisches Papier, so erhält man die in Abb. 49

wiedergegebene Figur. Das Objekt selbst ist im Mittelpunkt vereinigt, die abgelenkten Strahlen zeichnen die darum liegenden Kurven. Die Ablenkungen sind unmittelbar als Entfernungen vom Mittelpunkt auszumessen, man gewinnt also praktisch ein Polardiagramm der Ablenkungen. Allerdings ist eine derartige Aufnahme — genau wie beim direkten Schattenverfahren — nur auswertbar, wenn die Zu-

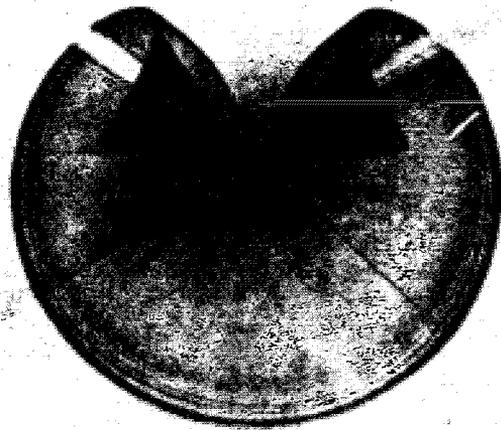


Abb. 49. Die Lichtablenkungen beim horizontalen Heizrohr als Polardiagramm. (Aufnahme nach dem Schlierenverfahren Nr. 12.)

ordnung möglich ist. Im vorliegenden Fall entspricht die maximale Ablenkung der Luftschicht in der unmittelbaren Oberfläche des Zylinders, da dort der Temperaturgradient am größten ist. Von der Oberfläche rührten auch die in Abb. 46a und b wiedergegebenen Herzlinien her.

Die Anordnung nach Abb. 48 ist identisch mit dem TOEPLERSchen Verfahren, nur daß hier die Lichtablenkung im Bildpunkt der Lichtquelle unmittelbar aufgenommen wird, während man beim TOEPLERSchen Verfahren an dieser Stelle die Schlierenblende einführt, die den Wert der Ablenkung in einen Helligkeitswert im Bild des Objekts umwandelt.

Durch die Abbildung des Vorgangs wird die Eindeutigkeit, d. h. die richtige Zuordnung der Ablenkungen zu den Punkten im Objekt ermöglicht.

18. Anordnungen, die eine quantitative Auswertung des direkten Schattenverfahrens ermöglichen. Wie im vorletzten Abschnitt be-

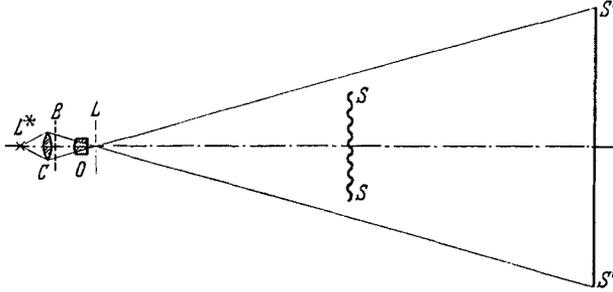


Abb. 50. Anordnung zur quantitativen Auswertung nach dem direkten Schattenverfahren.

schrieben wurde, sind die nach dem normalen Schattenverfahren aufgenommenen Bilder nicht eindeutig, da der Herkunftsort des Lichts im allgemeinen nicht anzugeben ist. Diese Unbestimmtheit wäre beseitigt, wenn man die einzelnen Lichtstrahlen „kennzeichnen“ könnte. Das ist

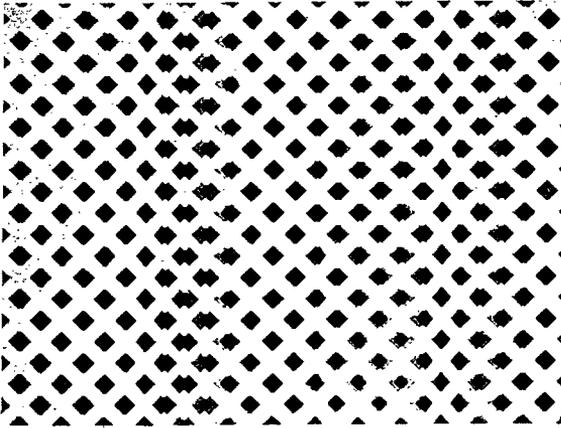


Abb. 51. Verzerrung der Punkte eines Kreuzrasters nach HEIDENHAIN durch eine Glasplatte in der Anordnung nach Abb. 50.

praktisch mit Hilfe folgender Anordnung möglich (Abb. 50): Die punktförmige Lichtquelle  $L^*$  wird mit Hilfe der Kondensatorlinse  $C$  in  $L$  abgebildet, wo sich eine Lochblende befindet. In  $B$  ist ein Kreuzgitter angeordnet, dessen Bild über das Objektiv  $O$  auf dem Schirm  $S'$  erscheint. Auf diese Weise ist das divergente Strahlenbündel  $LS'$  sozusagen

in einzelne Lichtstrahlen unterteilt. Eine Verschiebung jedes Lichtstrahls, die durch ein Objekt  $S$  hervorgerufen wird, läßt sich nun leicht dadurch nachweisen, daß mit und ohne Schliere eine photographische Aufnahme gemacht wird. Ein derartiges Beispiel zeigt Abb. 51. Es handelt sich um die verkleinerte Wiedergabe eines Stückes einer Originalaufnahme<sup>1</sup>. Diese wurde so hergestellt, daß ein Kreuzraster von HEIDENHAIN mit

<sup>1</sup> Die Aufnahme wurde freundlicherweise von Prof. WEIDERT, Optisches Institut der T.H. Berlin, zur Verfügung gestellt.



Objektivs  $e$  parallel gemacht. An der Hornhaut des Auges  $a$  erfolgt eine Reflexion, sodann eine Ausleuchtung des Schirmes  $f$ . Die Linse  $e$  bildet gleichzeitig die Koordinatennetze  $g$  und  $h$  über die Hornhaut auf dem Schirm ab. Die Netze sind auf zwei derartigen, sich in der optischen Achse  $x \dots x$  berührenden Flächen angebracht, die identisch mit den astigmatischen Bildfeldflächen wären, wenn eine Abbildung der Ebene  $f$  im rückläufigen Strahlengang erfolgen würde. Bringt man daher in  $g$  radiale Striche ( $g^1$ ) und in  $h$  Kreise ( $h^1$ ) an, so erscheinen diese in  $f$  gleichzeitig scharf und bilden ein Polarkoordinatennetz. Ist jetzt die Hornhautoberfläche deformiert, so findet eine Verschiebung der Netzpunkte statt, diese ist ausmeßbar und läßt Rückschlüsse auf die Struktur der Hornhaut zu. Der Strahlengang zwischen  $e$  und  $h$  ist telezentrisch, um einigermaßen unabhängig vom Abstand des Auges von der Linse  $e$  zu sein.

Einfacher wird die Problemstellung, wenn von vornherein feststeht, in welcher Richtung die Lichtablenkung im Objekt erfolgt. Das ist z. B. der Fall bei Diffusionsvorgängen, in der Ultrazentrifuge oder in einem maschinengezogenen Tafelglas. In diesem Falle genügen schräg zur Ablenkrichtung verlaufende gerade Spalten statt des Kreuzgitters. Diese Anordnung wird seit längerer Zeit von den Zollbehörden zur Unterscheidung von Spiegel- und Tafelglas verwendet.

Ist der Zustand im Objekt auf Geraden senkrecht zur Ablenkrichtung konstant, so genügt die Abbildung eines einzigen schrägen Spaltes. In dieser Weise ist bereits von O. WIENER 1893 (13) die Untersuchung von Diffusionsvorgängen durchgeführt worden (vgl. Abschnitt 29).

Im gleichen Fall ist auch die in der Ultrazentrifugentechnik eingeführte sog. „Skalenmethode“ anwendbar. Man fotografiert durch das im Strahlengang sich befindende Objekt hindurch eine Skala; aus der Verschiebung ihrer Skalenteile läßt sich auf die Lichtablenkung schließen (vgl. Abschnitt 30).

Ein Vorzug der Schlierenverfahren ist es, daß man gleichzeitig ein größeres Gesichtsfeld beobachten kann. Verzichtet man hierauf, d. h. also, geht man zu einer punktförmigen Sondierung des Objekts über, so lassen sich folgende Anordnungen verwenden:

1. Unmittelbare Aufzeichnung der Ablenkung auf einem ablaufenden Film entsprechend der Abb. 53. Das Bild des Spaltes  $L$  wird zur Steigerung der Helligkeit mit Hilfe einer Zylinderlinse zusammengezogen. Das zu untersuchende Objekt befindet sich unmittelbar vor dem Objektiv  $O$ ; dieses darf keine zu große Öffnung haben, denn verschieden große Ablenkungen innerhalb eines solchen Bereichs des Objekts, der gleichzeitig von dem Lichtkegel ausgeleuchtet wird, verwaschen die Aufzeichnung. Die Grenze der Empfindlichkeit ist auch hier durch die Beugungserscheinungen bedingt. F. WEIDERT versuchte die bei Verwendung eines Spaltes vorhandene Auflösung dadurch zu steigern, daß er mit Hilfe eines WOLLASTON-Prismas eine Überlagerung der Beugung zweier Spalte hervorrief. Die dann vorhandene Mittellinie weist an ihren Rändern

eine etwas größere Steilheit auf und ist daher genauer auszumessen als das Beugungsbild eines einzelnen Spaltes.

2. Statt der unmittelbaren Aufzeichnung nach Abb. 53 kann man zunächst eine Photozelle mehr oder weniger stark ausleuchten und die Registrierung in einem Oszillographen vornehmen. Man muß dabei natürlich darauf achten, daß bei der Änderung der Ablenkung das Licht nicht an immer andere Stellen des Zellenbelages fällt, da dieser nicht überall die gleiche Empfindlichkeit aufweist. Man wird also z. B. ähnlich wie in der TOEPLERSchen Anordnung das Licht an einer Blende vorbeifallen lassen und mit Hilfe einer Linse den jeweiligen Ausschnitt des Objekts auf der Photozelle abbilden. F. WEIDERT teilt am Ort der Schlierenblende in der TOEPLERSchen Anordnung mit Hilfe zweier Prismen

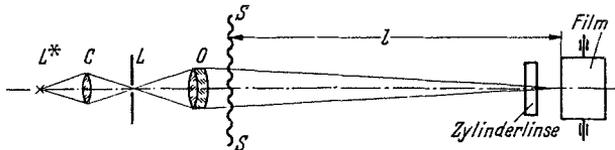


Abb. 53. Anordnung zur unmittelbaren Aufzeichnung der Lichtablenkung.

das Licht in zwei getrennt weiterlaufende Bündel, wovon jedes in eine besondere Photozelle fällt. Bei einer Ablenkung wird das eine Bündel verstärkt, das andere abgeschwächt. Durch eine geeignete Brückenschaltung läßt sich auf diese Weise eine größere Empfindlichkeit und Unabhängigkeit von der Schwankung der Lichtquelle erreichen.

Die Firma F. Kopperschmidt (Hamburg) hat für ihren eigenen Bedarf eine ähnliche Apparatur gebaut, bei der es mit Hilfe einer weitgehenden Mechanisierung möglich ist, eine größere durchsichtige Platte verhältnismäßig rasch zu untersuchen und die Größe der Ablenkung unmittelbar auf der Platte selbst durch Anfärben zu markieren.

3. Eine andere Anordnung ist bei der Firma Kodak (Rochester) durch C. TUTTLE und R. CARTWRIGHT (136) entwickelt worden: Zwei Lichtstrahlen in einem bestimmten Abstand werden durch das zu prüfende Objekt gesandt, die sich auf der Mattscheibe wieder vereinigen. Beide Lichtstrahlen sind farbig und zwar zueinander komplementär, so daß bei der Vereinigung weißes Licht entsteht. Erfolgt nun in der Glasplatte eine Ablenkung, die für den einen Lichtstrahl einen anderen Wert hat als für den anderen, dann erscheinen auf der Mattscheibe zwei Farbstreifen nebeneinander. Die Empfindlichkeit kann so eingestellt werden, daß erst beim Überschreiten einer gewissen Grenze die Farben auftreten. Das Verfahren läßt sich entsprechend auch für Reflexion anwenden. Wohlgedenkt wird nicht die Ablenkung unmittelbar, sondern nur die Differenz der Ablenkung an zwei Punkten des Objektes sichtbar gemacht. Das heißt also z. B., man kann nicht die Neigung einer reflektierenden Fläche, wohl aber deren Krümmung nach diesem Verfahren nachweisen.

### III. Theoretische Grundlagen für die quantitative Auswertung.

19. Die Ermittlung der Brechzahl aus der Lichtablenkung in einer Schliere. Ein quantitatives Ergebnis, das die Schlierenverfahren in fast allen Fällen liefern, ist die räumliche Ausdehnung und die Form der Schlieren. Allein daraus lassen sich oft schon wertvolle Resultate ableiten. Bis vor etwa 10 Jahren begnügte man sich mit der Anwendung für diesen Zweck. Wie im vorausgegangenen nachgewiesen ist, läßt sich jedoch bei geeignetem Aufbau darüber hinaus die Lichtablenkung zahlenmäßig messen, die ein Lichtstrahl erfahren hat, nachdem er durch die Schliere hindurchgelaufen ist. Daraus ganz allgemein auf den physikalischen Zustand in der Schliere schließen zu wollen, ist natürlich nicht möglich; denn die Lichtablenkung für einen Lichtstrahl bedeutet einen einzigen

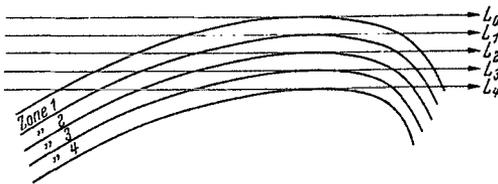


Abb. 54. Zum Prinzip für die quantitative Auswertung.

Wert für eine im allgemeinen größere Anzahl von Unbekannten. Es müssen noch eine Reihe weiterer Voraussetzungen erfüllt sein, ehe man zahlenmäßig den Zustand in der Schliere angeben kann.

Die wesentlichste dieser Voraussetzungen ist die Kenntnis des Verlaufs der Kurven für konstantes grad  $n$ . Sind diese bekannt, so geht die Auswertung im Prinzip folgenden Weg: In Abb. 54 laufe der Lichtstrahl  $L_0$  gerade noch an der Schliere vorbei, ohne abgelenkt zu werden. Nach dem reinen Schattenverfahren würde seitlich von ihm die Verdunklung des Gesichtsfeldes beginnen, da die Lichtstrahlen  $L_1, L_2$  usw. abgelenkt werden. Der Lichtstrahl  $L_1$  soll eine Zone durchlaufen, die von zwei Flächen (in der Zeichenebene Kurven) mit konstantem grad  $n$  begrenzt wird. Die Form dieser Flächen muß als bekannt vorausgesetzt werden, und innerhalb dieser Zone werde mit einem einheitlichen grad  $n$  gerechnet. Unter diesen Bedingungen läßt sich nun aus der Ablenkung  $\varepsilon_1$  des Lichtstrahls  $L_1$  der grad  $n$  in der ersten Zone berechnen. Der Lichtstrahl  $L_2$  durchläuft sowohl Zone 1 als auch Zone 2; da jetzt grad  $n$  für Zone 1 bekannt ist, gewinnt man aus  $\varepsilon_2$  grad  $n$  für Zone 2.  $L_3$  durchläuft die Zone 1, 2 und 3. grad  $n$  für Zone 1 und 2 ist nunmehr bekannt, grad  $n$  für Zone 3 läßt sich daher aus  $\varepsilon_3$  berechnen usw. bis zur innersten Zone.

Hat man so den gesamten Verlauf des grad  $n$  ermittelt, so läßt sich durch eine Integration daraus auch der Brechungsindex selbst errechnen.

Ist die geometrische Form einer Schliere zunächst nicht bekannt, so läßt sich vielleicht nach einer Durchstrahlung der Schliere aus verschiedenen Richtungen einiges aussagen.

Die Grundlage für die Berechnung der Lichtablenkung bildet folgende Gleichung der theoretischen Optik:

$$(39) \quad \frac{1}{R} = \frac{\text{grad } n}{n} \sin \varphi.$$

Hierin ist  $R$  der Krümmungsradius des Lichtstrahls,  $n$  der Brechungsindex und  $\varphi$  der Winkel zwischen grad  $n$  und der Richtung des Lichtstrahls (Abb. 55).

In Abb. 56 sei die  $z$ -Richtung die Richtung der einfallenden parallelen Lichtstrahlen. Die Komponenten der Ablenkung eines Lichtstrahls, der durch den Punkt  $x_i, y_k$  einfällt, betragen  $(\varepsilon_x)_{x=x_i, y=y_k}$  und  $(\varepsilon_y)_{x=x_i, y=y_k}$ .

In Abb. 56 unten ist für einen Punkt  $P$ , der im Innern der Schliere liegt, der grad  $n$  eingetragen. grad  $n$  bildet mit der  $z$ -Richtung den Winkel  $\varphi$ , da innerhalb der Schliere der Lichtstrahl als praktisch geradlinig angesehen werden kann, also mit der  $z$ -Richtung zusammenfällt. Denke ich mir jetzt durch grad  $n$  und den durch den Punkt  $x_i, y_k$  gehenden Lichtstrahl eine neue Ebene, die  $\eta$ -Ebene gelegt, so erfolgt die Ablenkung des Lichtstrahls im Punkte  $P$  in dieser Ebene und es gilt

$$(40) \quad 1. \eta' \ll 1,$$

da der Verlauf des Lichtstrahls fast als geradlinig angesehen werden kann,

$$(41) \quad 2. \eta'' = \frac{\text{grad } n}{n} \sin \varphi,$$

folgt aus Gl. (39), in der  $\frac{1}{R} = \frac{\eta''}{(1 + \eta'^2)^{3/2}} = \eta''$  gesetzt ist (mit  $\eta' \ll 1$ ).

Der Neigungswinkel der  $\eta$ - $z$ -Ebene gegen die  $y$ - $z$ -Ebene sei  $\vartheta$ , dann ist

$$(42) \quad \begin{cases} x = \eta \sin \vartheta & y = \eta \cos \vartheta \\ x' = \eta' \sin \vartheta & y' = \eta' \cos \vartheta \\ x'' = \eta'' \sin \vartheta & y'' = \eta'' \cos \vartheta \end{cases}$$

damit wird

$$(43) \quad \begin{cases} x'' = \frac{\text{grad } n}{n} \sin \varphi \cdot \sin \vartheta, \\ y'' = \frac{\text{grad } n}{n} \sin \varphi \cdot \cos \vartheta. \end{cases}$$

Aus Abb. 56 unten liest man folgende Beziehungen ab:

$$(44) \quad \begin{cases} \text{grad } n \sin \varphi \sin \vartheta = \frac{\partial n}{\partial x}, \\ \text{grad } n \sin \varphi \cos \vartheta = \frac{\partial n}{\partial y}. \end{cases}$$

Setzt man (44) in (43) ein, so ergibt sich

$$(45) \quad \begin{cases} x'' = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x}, \\ y'' = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial y}. \end{cases}$$

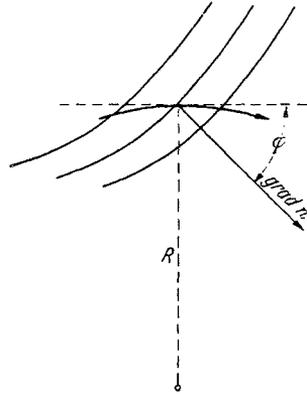


Abb. 55. Die Krümmung eines Lichtstrahles in einem inhomogenen Medium.

In allen Fällen, in denen  $n$  alleine als Faktor auftritt, kann man dafür meist mit genügender Genauigkeit  $n_0$ , die Brechzahl vor Beginn der Schliere, einsetzen, so daß dann

$$(45 a) \quad \begin{cases} x'' = \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial x}, \\ y'' = \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial y}. \end{cases}$$

Da der Verlauf des Lichtstrahls innerhalb der Schliere mit genügender Genauigkeit als geradlinig angenommen worden ist, hängen  $x''$  und  $y''$

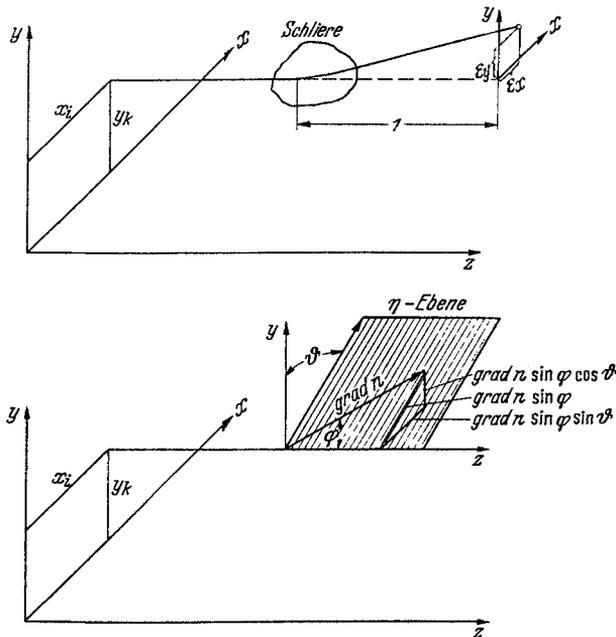


Abb. 56. Oben: Die Ablenkung  $\epsilon_x$  und  $\epsilon_y$  für den Punkt  $x, y$  der Schliere. Unten: Die Zerlegung von  $\text{grad } n$ .

nur noch von  $z$  ab. Die Ablenkungen  $(\epsilon_x)_{x_i, y_k}$  und  $(\epsilon_y)_{x_i, y_k}$  ergeben sich damit zu

$$(46) \quad \begin{cases} (\epsilon_x)_{x_i, y_k} = \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{n} \left( \frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x_i, y_k} dz, \\ (\epsilon_y)_{x_i, y_k} = \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{n} \left( \frac{\partial n}{\partial y} \right)_{x_i, y_k} dz, \end{cases}$$

denn der Ablenkwinkel  $(\epsilon_x)_{x_i, y_k}$  z. B. ist identisch mit dem  $x' = \partial x / \partial z$  des Lichtstrahls beim Austritt aus der Schliere (also im Punkte  $x = x_k, y = y_k, z = z_2$ ).

Wenn jetzt  $n$  als Funktion des Ortes gegeben wäre, so ließe sich (unter der getroffenen Voraussetzung, daß der Lichtstrahl innerhalb der Schliere sich nur wenig von einer Geraden unterscheidet) aus Gl. (46) in einfacher Weise die Lichtablenkung  $\varepsilon$  berechnen. In Wirklichkeit ist nun aber das  $\varepsilon$  durch die Auswertung einer Schlierenaufnahme bekannt und  $n$  als Funktion des Ortes soll ermittelt werden. Im folgenden sollen nun für drei spezielle Fälle die Lösungen dieser Aufgabe angegeben werden.

1. *Zylindrisches Feld.* Ist innerhalb der Schliere der Zustand auf Parallelen zur  $z$ -Achse konstant, so sind  $n$ ,  $\partial n/\partial x$  und  $\partial n/\partial y$  unabhängig von  $z$  und damit Gl. (46) sofort integrierbar. Jeder Lichtstrahl durchläuft nur eine Zone mit einem unbekanntem grad  $n$ . Daher wird:

$$(47) \quad \begin{cases} \varepsilon_x = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x,y} \cdot l_s, \\ \varepsilon_y = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial n}{\partial y} \right)_{x,y} \cdot l_s, \end{cases}$$

bzw.

$$(47a) \quad \begin{cases} \left( \frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x,y} = \frac{n}{l_s} \cdot \varepsilon_x, \\ \left( \frac{\partial n}{\partial y} \right)_{x,y} = \frac{n}{l_s} \cdot \varepsilon_y. \end{cases}$$

Hierin bedeutet  $l_s$  die Ausdehnung der Schliere in der  $z$ -Richtung.

Ist der zu untersuchende Vorgang von 2 planparallelen Glasplatten begrenzt, so erfolgt beim Austreten des um den Winkel  $\varepsilon$  abgelenkten Lichtstrahls eine nochmalige Brechung, so daß das wirklich gemessene  $\varepsilon^*$  zu dem  $\varepsilon$  der Gl. (47) bzw. (47a) auf Grund des Brechungsgesetzes in folgendem Zusammenhang steht:

$$(48) \quad n\varepsilon = n_0\varepsilon^*.$$

Damit wird

$$(49) \quad \begin{cases} \left( \frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x,y} = \frac{n_0}{l_s} \cdot \varepsilon_x^*, \\ \left( \frac{\partial n}{\partial y} \right)_{x,y} = \frac{n_0}{l_s} \cdot \varepsilon_y^*. \end{cases}$$

Den Brechungsindex selbst bekommt man dann durch Integration vom Rande des Vorgangs her

$$(50) \quad \begin{cases} n_{x,y} = n_0 + \frac{n_0}{l_s} \int \varepsilon_x^* dx \\ \text{oder} \\ n_{x,y} = n_0 + \frac{n_0}{l_s} \int \varepsilon_y^* dy \end{cases}$$

oder

$$(50a) \quad \begin{cases} \frac{\Delta n}{n_0} = \frac{1}{l_s} \int \varepsilon_x^* dx \\ \text{bzw.} \\ \frac{\Delta n}{n_0} = \frac{1}{l_s} \int \varepsilon_y^* dy. \end{cases}$$

2. *Rotationssymmetrisches Feld.* In jedem Schnitt senkrecht zur  $y$ -Achse, also in der  $xz$ -Ebene, sollen die Kurven mit konstantem  $n$  konzentrische Kreise sein, d. h. es herrscht Symmetrie in bezug auf die  $y$ -Achse. Dann ist

$$\begin{aligned}\frac{\partial n}{\partial x} &= \frac{\partial n}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x}, \\ r &= \sqrt{z^2 + x^2}, \quad r dr = z dz + x dx, \\ \frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{x}{r}.\end{aligned}$$

Da jeder Lichtstrahl praktisch als Gerade vorausgesetzt werden darf, ist ( $dx=0$ )

$$dz = \frac{r}{z} dr.$$

Diese Werte eingesetzt in Gl. (46) ergibt

$$(51) \quad \left\{ \begin{aligned} (\varepsilon_x)_{x_i, y_k} &= 2 \int_{r=x_i}^{r_0} \frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial r} \cdot \frac{x_i}{z} dr, \\ (\varepsilon_x)_{x_i, y_k} &= 2 \int_{r=x_i}^{r_0} \frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial r} \cdot \frac{x_i}{\sqrt{r^2 - x_i^2}} dr, \\ (\varepsilon_y)_{x_i, y_k} &= 2 \int_{r=x_i}^{r_0} \frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \cdot \frac{r}{\sqrt{r^2 - x_i^2}} dr. \end{aligned} \right.$$

Um diese Integrale auswerten zu können, teilen wir den Querschnitt in eine Reihe von konzentrischen Ringen (vgl. Abb. 57) ein und setzen in jedem Ring

$$(52) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial r} &= \text{const} = \mu_\lambda \\ \text{und} \\ \frac{\partial n}{\partial y} &= \text{const} = \nu_\lambda. \end{aligned} \right.$$

Dann gilt für die Ablenkung, die der  $i$ -te Lichtstrahl in dem  $\lambda$ -ten Ring erfährt ( $n$  als Faktor näherungsweise =  $n_0$  gesetzt)

$$(53) \quad \left\{ \begin{aligned} (\varepsilon_{x_\lambda})_{x_i, y_k} &= 2 \frac{\mu_\lambda}{n_0} \int_{r_{\lambda-1}}^{r_\lambda} \frac{x_i}{\sqrt{r^2 - x_i^2}} dr \\ \text{und} \\ (\varepsilon_{y_\lambda})_{x_i, y_k} &= 2 \frac{\nu_\lambda}{n_0} \int_{r_{\lambda-1}}^{r_\lambda} \frac{r}{\sqrt{r^2 - x_i^2}} dr. \end{aligned} \right.$$

Beide Integrale sind auflösbar und ergeben

$$(54) \quad \begin{cases} (\varepsilon_{x_\lambda})_{x_i, y_k} = 2 \frac{\mu_\lambda}{n_0} x_i \left[ \mathfrak{A}r \mathfrak{C}D \left| \frac{r_{\lambda-1}}{x_i} - \mathfrak{A}r \mathfrak{C}D \left| \frac{r_\lambda}{x_i} \right. \right., \\ (\varepsilon_{y_\lambda})_{x_i, y_k} = 2 \frac{\nu_\lambda}{n_0} x_i \left[ \sqrt{\frac{r_{\lambda-1}^2 - x_i^2}{x_i^2}} - \sqrt{\frac{r_\lambda^2 - x_i^2}{x_i^2}} \right]. \end{cases}$$

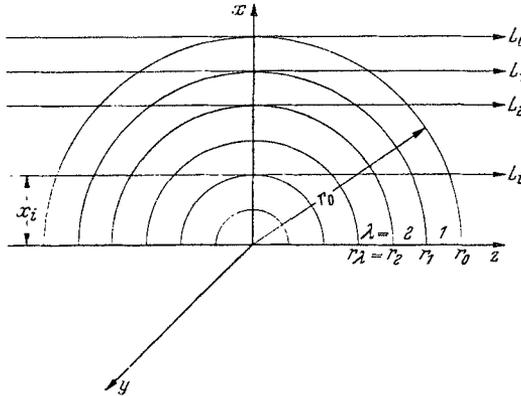


Abb. 57. Die Unterteilung eines Querschnitts im rotationssymmetrischen Feld in konzentrische Ringe. z-Achse = optische Achse, x-y-Ebene = Objektebene, y-Achse = Symmetrieachse des Vorganges.

Die Gesamtablenkung des  $i$ -ten Lichtstrahls läßt sich dann als eine Summe über die Einzelablenkung in den verschiedenen Ringen schreiben

$$(55) \quad \begin{cases} (\varepsilon_x)_{x_i, y_k} = 2 \frac{x_i}{n_0} \sum_{\lambda=1}^{\lambda=i} \mu_\lambda \left[ \mathfrak{A}r \mathfrak{C}D \left| \frac{r_{\lambda-1}}{x_i} - \mathfrak{A}r \mathfrak{C}D \left| \frac{r_\lambda}{x_i} \right. \right., \\ (\varepsilon_y)_{x_i, y_k} = 2 \frac{x_i}{n_0} \sum_{\lambda=1}^{\lambda=i} \nu_\lambda \left[ \sqrt{\frac{r_{\lambda-1}^2 - x_i^2}{x_i^2}} - \sqrt{\frac{r_\lambda^2 - x_i^2}{x_i^2}} \right]. \end{cases}$$

Jede Gl. (55) gibt für sich die Grundlage für die Auswertung. Mit dem gemessenen  $\varepsilon_x$  (bzw.  $\varepsilon_y$ ) für den Lichtstrahl  $L_1$  findet man  $\mu_1$  (bzw.  $\nu_1$ ); die Gl. (55) für den Lichtstrahl 2 enthält dann als Unbekannte nur  $\mu_2$  (bzw.  $\nu_2$ ), für den Lichtstrahl 3 nur  $\mu_3$  (bzw.  $\nu_3$ ) usw. bis sämtliche  $\mu$  (bzw.  $\nu$ ) des Querschnitts ermittelt sind.

Die Werte für die Funktionen in den eckigen Klammern der Gl. (55) lassen sich für eine bestimmte Unterteilung des Querschnitts ein für allemal berechnen. Den Brechungsindex selbst findet man dann durch Integration

$$(56) \quad \begin{cases} n(r, y) = \int_{r_0}^r \left( \frac{\partial n}{\partial r} \right)_y dr + n_0 \\ \text{bzw.} \\ n(r, y) = \int_{y_0}^y \left( \frac{\partial n}{\partial y} \right)_r dy + n_0. \end{cases}$$

Praktisch in Frage kommt jeweils nur die erste dieser beiden Gleichungen, da diese die Ermittlung von  $n$  bereits aus der Auswertung nur eines Querschnitts ermöglicht, während die Durchführung der anderen Integration die vorherige Auswertung einer größeren Anzahl weiterer Querschnitte voraussetzt.

3. *Kugelsymmetrisches Feld.* In diesem Feld haben alle Punkte mit gleichem Radius dasselbe  $n$ . Es liegt also nicht nur für die  $y$ -Achse, sondern auch für die  $x$ -Achse Rotationssymmetrie vor. Daher gelten die gleichen Beziehungen, die im rotationssymmetrischen Feld für die  $y$ -Achse aufgestellt waren hier entsprechend auch für die  $x$ -Achse.

Die Auswertung wird in diesem Falle dadurch wesentlich vereinfacht, daß ein durch den Mittelpunkt des kugelsymmetrischen Feldes gehender Querschnitt bereits den Zustand im ganzen räumlichen Feld eindeutig festlegt.

Es genügt also die Auswertung eines solchen Querschnitts nach der ersten Gl. (55). Die zweite Gl. (55) entfällt, da die Querablenkungen aus Symmetriegründen null sind.

*Unstetigkeiten im Brechungsindex.* Mitunter steigt in einer Schliere der Brechungsindex nicht stetig von  $n_0$  an, sondern er springt auf einen gewissen Wert von  $n$ . Dieser Fall tritt bei allen Explosions- und Beschußerscheinungen ein, bei denen sich vom Zentrum aus eine Stoßwelle mit einem sprunghaften Druck- und somit Brechungsindexanstieg fortbewegt. Würde man eine so erzeugte Schliere nach den oben angegebenen Verfahren in eine Reihe noch so enger Zonen unterteilen — was praktisch schon in den wenigsten Fällen möglich ist —, so würde man immer den unendlich steilen Anstieg zu einem endlichen über die erste Zonenbreite verflachen. Nun ergibt aber bei gleichem  $\Delta n$  an der gleichen Stelle der Schliere ein endlicher Anstieg eine größere Ablenkung des Lichtstrahls als ein sprunghafter Anstieg, was sich aus den obigen Gleichungen bzw. aus dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetz zeigen läßt. Oder umgekehrt: bei vorgegebenem  $\varepsilon$  erhält man aus einem flachen Anstieg ein zu kleines  $\Delta n$ , und erst nach einer Reihe von Schritten nähern sich die Ergebnisse dem wirklichen  $\Delta n$ . Es ist daher bei unstetiger Änderung des Brechungsindex erforderlich, das  $\Delta n$  dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetz unmittelbar zu entnehmen. Für das Innere der Schliere behalten die abgeleiteten Beziehungen nach wie vor ihre Gültigkeit.

20. *Die Ermittlung der anderen Zustandsgrößen.* Der Brechungsindex steht bei allen Stoffen in einem unmittelbaren Zusammenhang mit der Dichte  $\rho$ , und zwar gilt die von L. LORENZ und H. A. LORENTZ angegebene Formel

$$(57) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = k.$$

Diese ist zu benutzen, wenn es sich um Vorgänge in Flüssigkeiten handelt. Die Konstante  $k$  hält mit großer Genauigkeit ihren Wert auch bei Zustandsänderungen bei; sie wird als *spez. Brechungsvermögen* des betr. Stoffes bezeichnet; mit dem Molekulargewicht multipliziert ergibt sie die *Molekularrefraktion*.

Wenn es sich jedoch nur um Vorgänge in Gasen handelt, so ist  $n$  sehr wenig von 1 verschieden und man kann zunächst  $n^2 + 2 \approx 3$  setzen; damit erhält man die Formel von NEWTON und LAPLACE

$$(58) \quad \frac{n^2 - 1}{\rho} = 3k.$$

Diese läßt sich weiter vereinfachen, indem man  $n^2 - 1 = (n + 1)(n - 1)$  setzt und für  $n + 1 \approx 2$  einführt:

$$(59) \quad \frac{n - 1}{\rho} = \frac{3}{2}k.$$

Diese Formel wurde zuerst von GLADSTON und DALE aufgestellt, aufbauend auf Versuchen von BIOT und ARAGO (1806).

Die Zahlenwerte für die Konstante  $k$  sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 3.  
Spezifisches Brechungsvermögen und Molekularrefraktion.

Stoff	Formel	Tem- pera- tur °C	$n_D$ $\lambda = 0,589 \mu$	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$k$	Mole- kular- refrak- tion
Luft . . . . .		0	1,000292	0,001293	0,1505	4,35
Sauerstoff . . . . .	O <sub>2</sub>	0	271	1429	0,1264	4,04
Stickstoff . . . . .	N <sub>2</sub>	0	297	1251	0,1583	4,43
Wasserstoff . . . . .	H <sub>2</sub>	0	143	0090	1,0595	2,14
Kohlensäure . . . . .	CO <sub>2</sub>	0	449	1977	0,1514	6,65
Methan . . . . .	CH <sub>4</sub>	0	444	0717	0,4128	6,62
Acetylen . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	510	1171	0,2903	7,55
Wasser . . . . .	H <sub>2</sub> O	18	1,33300	0,9986	0,2060	3,71
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	CCl <sub>4</sub>	18	1,46455	1,5930	0,1734	26,67
Schwefelkohlenstoff . . . . .	CS <sub>2</sub>	18	1,62887	1,2632	0,2813	21,41
Chloroform . . . . .	CHCl <sub>3</sub>	18	1,45008	1,4483	0,1856	22,16
Methylalkohol . . . . .	CH <sub>3</sub> (OH)	18	1,33001	0,7915	0,2578	8,26
Äthylalkohol . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (OH)	18	1,36306	0,7894	0,2817	12,97
Azeton . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	18	1,35960	0,7920	0,2784	16,16
Benzol . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18	1,50296	0,8787	0,3364	26,26
Toluol . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	18	1,49904	0,8659	0,3391	31,22

Bei Gasen dient zur Umrechnung von der Dichte auf den Druck oder die Temperatur die Gasgleichung

$$(60) \quad \frac{p}{\rho} = \frac{R}{M} \cdot T.$$

$p, \rho, T, R, M$  bedeuten Druck, Dichte, Temperatur, Gaskonstante und Molekulargewicht. Bezeichnen  $p', \rho', T'$  die entsprechenden Daten für einen geänderten Zustand, so ist

$$(61) \quad \frac{\rho'}{\rho} = \frac{p'}{p} \cdot \frac{T}{T'}$$

Um Druck und Temperatur einzeln berechnen zu können, ist eine weitere Angabe über die Art der Zustandsänderung notwendig. Wir betrachten folgende Fälle:

1. *Isobarer Vorgang*  $p' = p$ . Dann ist

$$(62) \quad \frac{T'}{T} = \frac{\rho}{\rho'}$$

Diese Beziehung kommt z. B. zur Anwendung bei der Auswertung aller thermo-hydrodynamischen Vorgänge. Bei diesen ist die Dichteänderung praktisch nur durch die Temperaturänderung bedingt, der Druck ist näherungsweise als konstant anzusehen.

2. *Isotherme Zustandsänderung*  $T' = T$ .

$$(63) \quad \frac{p'}{p} = \frac{\rho'}{\rho}$$

Freie isotherme Zustandsänderungen, bei denen eine Druckänderung zu messen wäre, sind praktisch ausgeschlossen. Die Beziehung (63) könnte aber z. B. in Frage kommen zur Berechnung der Lichtablenkung in einer Luftlinse zwischen Glasflächen, die mit meßbar veränderlichem Luftdruck gefüllt werden kann und auf konstanter Temperatur gehalten wird. Von der Firma Zeiß stammt der Vorschlag, eine derartige Vorrichtung als Normalschliere zu verwenden.

3. *Adiabatischer Vorgang*. Mit  $\frac{p}{\rho^\kappa} = \frac{p'}{\rho'^\kappa}$  wird

$$(64) \quad \frac{p'}{p} = \left(\frac{\rho'}{\rho}\right)^\kappa$$

Kleine Dichteänderungen erlauben folgende Umformung:

$$(65) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{p'}{p} = \left(1 + \frac{\Delta \rho}{\rho}\right)^\kappa \approx 1 + \kappa \frac{\Delta \rho}{\rho}, \\ \frac{\Delta p}{p} \approx \kappa \frac{\Delta \rho}{\rho}. \end{array} \right.$$

In folgender Tabelle sind für Luft in Abhängigkeit von  $n$  und der Dichteänderung in Prozent von der Dichte bei 0° C angegeben:

1. für den isobaren Vorgang die entsprechende Temperatur,
2. für den isothermen Vorgang den entsprechenden Druck und
3. für den adiabatischen Vorgang die zugehörige Strömungsgeschwindigkeit, und zwar a bei Expansion aus einem Druckkessel, b in einer Schallwelle mit endlicher Amplitude.

Im ersten Falle berechnet man die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  nach der Druckkesselformel von DE SAINT-VENANT und WANTZEL (1839):

$$(66) \quad u = a_0 \sqrt{\frac{2}{\kappa-1} \left[ 1 - \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\kappa-1} \right]},$$

worin  $a_0$  die Schallgeschwindigkeit der Luft im Behälter,  $\rho_0$  die Dichte im Behälter ist.

Die einer bestimmten adiabatischen Zustandsänderung unter der Voraussetzung eines linearen Strömungsvorganges entsprechende Strömungsgeschwindigkeit  $u'$  in einer Schallwelle mit endlicher Amplitude folgt aus Gleichung:

$$(67) \quad u' = \frac{2a}{\kappa-1} \left[ \left( \frac{\rho'}{\rho} \right)^{\frac{\kappa-1}{2}} - 1 \right].$$

Hierin bedeutet  $a$  die zum Zustand  $p, \rho, T$ , in den die Schallwelle hineinfließt, gehörende Schallgeschwindigkeit:

$$(68) \quad a = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}},$$

sowie  $\rho'$  die Dichte des Punktes, in dem die Strömungsgeschwindigkeit  $u'$  herrscht.

Tabelle 4.

Brechzahl $n$	$\Delta \rho$ in % der Dichte bei 0°C	Temperatur in °C bei $p = 760$ mm Hg	Druck in mm Hg bei $t = 0^\circ$ C	Geschwindigkeit in m/sec	
				a	b
1,000292	0	0	760,0	0	0
291	0,354	1	757,4	27,2	1,2
290	0,708	2	754,5	39,8	2,4
289	1,002	3	751,7	48,7	3,4
288	1,416	4	749,0	56,3	4,8
287	1,77	5	746,5	62,9	6,0
286	2,13	6	743,6	68,9	7,2
285	2,48	7	741,1	74,7	8,4
284	2,83	8	738,3	79,8	9,6
283	3,18	9	735,7	84,6	10,8
282	3,54	10	733,1	88,3	12,0

4. Zustandsänderung nach der dynamischen Adiabate. Handelt es sich um die Bestimmung des Druckes in einer intensiven Stoßwelle, so erfolgt die Zustandsänderung beim Durchgang durch die Front des Druckstoßes nach der HUGONIOT-Gleichung

$$(69) \quad (p' + p) \left( \frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho} \right) = \frac{2}{\kappa-1} \left( \frac{p}{\rho} - \frac{p'}{\rho'} \right),$$

also

$$(69a) \quad \frac{p'}{p} = \frac{\frac{2\rho'}{\kappa-1} + \rho' - \rho}{\frac{2\rho}{\kappa-1} - \rho' + \rho}.$$

Entsprechend lassen sich auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Stoßwellenfront  $w$ , die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  sowie die Temperaturänderung berechnen<sup>1</sup>. Für eine in Luft ( $p = 1$  Atm.,  $a = 340$  m/sec) laufende Stoßwelle ergibt sich folgender Zusammenhang:

Tabelle 5.

Wellengeschwindigkeit $w$ in m/sec	Stoffgeschwindigkeit $u$ in m/sec	Drucksprung in Atm.	Temperatur- sprung in °C	Relativer Dichtesprung $\frac{\Delta \rho}{\rho_0}$	Änderung des Brechungsindex $\Delta n$ $n_D = 1,000292$ ( $\lambda = 0,589 \mu$ NaD-Linie)
340	0	0	0	0	0,000000
360	32,3	0,14	10,0	0,102	0029
380	62,0	0,29	21,2	0,202	0059
400	92,2	0,45	28,6	0,307	0090
450	160,2	0,88	58,7	0,561	0164
500	223	1,36	85,3	0,819	0239
750	495	4,52	246	1,968	0574
1000	734	8,96	461	2,814	0822
1500	1181	21,6	1068	3,78	1104
2000	1611	39,3	1910	4,26	1244
2500	2035	62,1	3000	4,50	1314
3000	2460	90,0	4330	4,64	1356
4000	3300	161	7720	4,80	1403
5000	4135	252	12050	4,88	1426

Bei Flüssigkeiten genügt es zur Umrechnung von der Dichte auf den Druck in erster Näherung, wenn man von dem Einfluß einer Temperaturänderung absieht und die Dichteänderung proportional dem Druck setzt

$$(70) \quad \frac{\Delta \rho}{\rho} = \gamma \cdot \Delta p.$$

Hierin ist  $\gamma$  die Kompressibilität. Ihr Zahlenwert ist für einige Flüssigkeiten in den Tabellen 6, 7 und 8 wiedergegeben:

Tabelle 6. Kompressibilität  $\gamma = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta \rho}{\Delta p}$  in  $\text{Atm.}^{-1} \cdot 10^6$  für Wasser.

Druck in Atm.	0°	10°	20°	40°	60°	80°	100°	200°
1—100	51,1	48,3	46,7	44,9	45,5	46,8	48,3	—
100—200	49,2	46,3	44,3	42,9	43,2	44,9	46,8	81,4
200—300	47,8	45,2	43,3	41,6	41,7	43,4	45,5	76,8
300—400	46,6	44,1	42,3	40,7	40,6	42,1	44,2	72,3
400—500	45,4	42,9	41,3	39,9	39,7	40,9	43,0	68,8
500—1000	41,7	39,8	38,5	37,1	37,0	38,0	39,3	—
1000—1500	36,2	34,8	34,0	32,6	32,8	33,5	34,4	—
1500—2000	32,4	31,3	30,6	29,8	29,9	30,3	30,8	—
2000—2500	29,3	28,7	28,0	27,0	27,0	27,4	27,9	—
2500—3000	26,1	25,7	25,4	24,9	24,9	25,4	25,8	—

<sup>1</sup> Siehe u. a. Handbuch für Physik (GEIGER-SCHEEL), Bd. VII, Artikel ACKERET.

Tabelle 7. Kompressibilität  $\gamma = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta \rho}{\Delta p}$  in  $\text{Atm.}^{-1} \cdot 10^6$  für Alkohol.

Druck in Atm.	0°	20°	40°	60°	80°	100°	200°
1— 50	96	111	125	—	—	—	—
50— 100	90	104	118	136	151	—	—
100— 200	84	95	107	121	138	158	—
200— 300	78	86	96	107	122	138	333
300— 400	73	80	87	96	109	122	258
400— 500	68	73	81	89	98	109	216
500— 600	64	69	75	82	90	100	182
600— 700	60	65	70	77	84	92	156
700— 800	57	62	66	72	78	85	140
800— 900	55	58	62	67	73	79	129
900—1000	52	55	59	63	68	73	119

Mit wachsendem Druck nimmt die Kompressibilität ab, da dann das Eigenvolumen der Moleküle sich stärker bemerkbar macht;  $\gamma$  wächst dagegen mit steigender Temperatur<sup>1</sup>. Die jeweils vorhandene Temperatur ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$(71) \quad \frac{\Delta T}{T} = \frac{\alpha}{\rho \cdot c_p} \Delta p,$$

worin  $\alpha$  der kubische thermische Ausdehnungskoeffizient,  $\rho$  die Dichte,  $c_p$  die spez. Wärme (bei konst. Druck).

**21. Die Ermittlung der Oberflächenform von Flachglas oder von spiegelnden Flächen.** Nimmt man an, daß bei einem Flachglas die Lichtablenkung des durchtretenden Lichts nur durch die Oberflächenform, nicht durch Änderungen im Brechungsindex bedingt sei, so ergibt sich folgende einfache Beziehung zwischen dem Ablenkwinkel  $\varepsilon$ , der nach einem Schlierenverfahren bestimmt wird, und dem Keilwinkel  $\delta$  an einer Stelle der Platte (vgl. Abb. 58):

$$(72) \quad \frac{\delta + \varepsilon}{\delta} = n, \quad \text{also } \delta = \frac{\varepsilon}{n - 1}.$$

Hierin ist  $\varepsilon$  die maximale für den betreffenden Punkt vorhandene Ablenkung. Mißt man nur die Ablenkung in einer bestimmten Richtung, also

$$\varepsilon_x = \varepsilon \cos \beta \quad \text{oder} \quad \varepsilon_y = \varepsilon \sin \beta$$

( $\beta$  der Winkel zwischen der Richtung der maximalen Ablenkung und der X-Richtung), so ist

$$(73) \quad \delta = \frac{\varepsilon_x}{(n - 1) \cos \beta} = \frac{\varepsilon_y}{(n - 1) \sin \beta}.$$

<sup>1</sup> Bei Wasser sind teilweise abnormale Verhältnisse vorhanden.

Tabelle 8. Kompressibilität  $\gamma = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta \rho}{\Delta p}$  in  $\text{Atm.}^{-1} \cdot 10^6$  für Tetrachlorkohlenstoff.

Druck in Atm.	20°
1—100	100
100—200	90
200—300	82
300—400	75
400—500	68
500—600	62
600—700	56

Die Dickenänderung  $\Delta d$  selbst ergibt sich durch Integration.

$$(74) \quad \Delta d = \int_{x_0, y_0}^x \delta_x dx = \int_{x_0, y_0}^y \delta_y dy.$$

$\delta$  ist als ein Vektor aufzufassen mit den Komponenten  $\delta_x$  und  $\delta_y$ :

$$\begin{aligned} \delta_x &= \delta \cdot \cos \beta \\ \delta_y &= \delta \cdot \sin \beta, \end{aligned}$$

daher (mit 73)

$$(75) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta d &= \int_{x_0, y_0}^x \delta \cos \beta dx = \frac{1}{n-1} \int_{x_0, y_0}^x \varepsilon_x dx \\ \text{bzw.} \\ \Delta d &= \int_{x_0, y_0}^y \delta \sin \beta dy = \frac{1}{n-1} \int_{x_0, y_0}^y \varepsilon_y dy. \end{aligned} \right.$$

Soll die Form einer Oberfläche allein bestimmt werden, so muß man das Licht an dieser reflektieren lassen und die Lichtablenkungen  $\varepsilon$  nach der

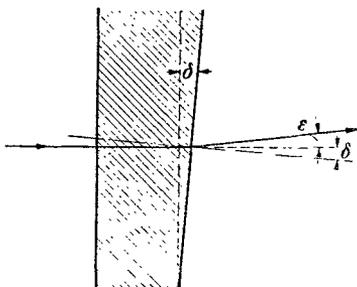


Abb. 58. Zur Ermittlung des Keilwinkels von Glasplatten.

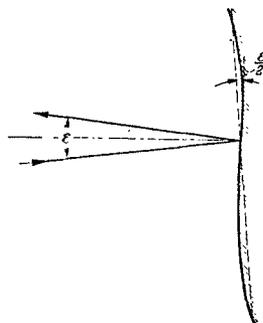


Abb. 59. Zur Ermittlung der Oberflächenform von spiegelnden Flächen.

Reflexion messen. Die Neigung der spiegelnden Fläche in einem bestimmten Punkt gegen die Vertikalfläche zum einfallenden Lichtstrahl ist dann  $\varepsilon/2$  (Abb. 59). Die Erhebungen der Spiegeloberfläche ergeben sich analog zu (74):

$$(76) \quad \Delta d = \frac{1}{2} \int_{x_0, y_0}^x \varepsilon_x dx = \frac{1}{2} \int_{x_0, y_0}^y \varepsilon_y dy.$$

#### IV. Die Anwendungen der Schlierenverfahren.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Schlierenverfahren sind außerordentlich vielseitig. Überall da, wo ein zu untersuchender Zustand in einem durchsichtigen Medium eine Lichtablenkung hervorruft, können sie angewandt werden, außerdem kann mit ihrer Hilfe die Form einer reflektierenden Oberfläche untersucht werden. Es soll sich im folgenden nicht darum handeln, über sämtliche bisherigen Anwendungen und Ergebnisse lückenlos zu berichten, sondern es soll nur einiges Wesentliche herausgegriffen werden.

Die vorausgegangenen und folgenden Ausführungen verfolgen daneben auch den Zweck, darauf hinzuweisen, daß in vielen Fällen die Schlierenverfahren tatsächlich ein brauchbares und einfaches experimentelles Hilfsmittel darstellen, in denen ihre Anwendung bisher nicht üblich ist.

**22. Die Untersuchung von Linsen und Hohlspiegeln.** Wenn man in der TOEPLERSchen Anordnung den Schlierenkopf selbst als Objekt ansieht und die Mattscheibe auf diesen scharf einstellt, so werden die sphärischen und chromatischen Fehler desselben sichtbar.

Bei Verwendung monochromatischen Lichtes oder bei Hohlspiegeln (die ja prinzipiell keinen Farbfehler aufweisen können) hat man es mit dem sphärischen Fehler allein zu tun. Randstrahlen, Zonenstrahlen und Achsenstrahlen haben nicht die gleiche Schnittweite, so daß praktisch keine Stellung der Schlierenblende gefunden werden kann, bei der eine gleichmäßige Verdunkelung des Gesichtsfeldes beim Zublenden eintritt.

Bei Verwendung mehrfarbigen Lichtes haben die roten, grünen oder blauen Strahlen gleichfalls eine voneinander um gewisse Beträge abweichende Schnittweite, so daß beim Zublenden das Gesichtsfeld farbig erscheint.

Entsprechend unseren vorausgegangenen Ausführungen lassen sich auch quantitative Bestimmungen der Fehler durchführen.

Die Verwendung der Schlierenblende zur Untersuchung des Korrektionszustandes einer Optik ist bereits 1859 von L. FOUCAULT angegeben worden und als „FOUCAULTSche Schneidenmethode“ bekannt. Diese ist daher als Vorläufer des TOEPLERSchen Schlierenverfahrens anzusehen. Der besondere Vorteil derselben ist, daß sofort mit einem Blick übersehen werden kann, an welchen Stellen z. B. ein für astronomische Zwecke zu verwendender Hohlspiegel noch Fehler aufweist, was besonders bei einer Korrektur von Hand sehr wesentlich ist. Abb. 60 zeigt das Aussehen eines Hohlspiegels, bei dem die Randstrahlen zu stark abgelenkt werden. Das ist z. B. der Fall, wenn man einen sphärischen Spiegel für astronomische Zwecke verwendet. Bei dem parallel einfallenden Licht muß der Spiegel parabolisch gekrümmt sein. Zur Prüfung der Parabelform kann die Anordnung Abb. 61 dienen, sie setzt allerdings das Vorhandensein eines Planspiegels voraus. Lichtquelle und Bild liegen wie beim Koinzidenzverfahren (S. 317) unmittelbar nebeneinander.

**23. Die Untersuchung von Flachglas.** Ein sehr wichtiges Anwendungsgebiet der Schlierenverfahren ist die Untersuchung von Flachglas,

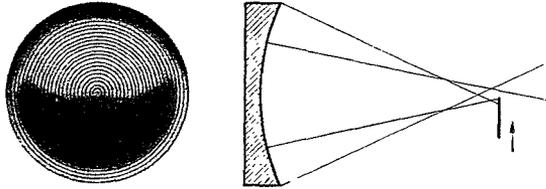


Abb. 60. Skizze des Aussehens eines sphärischen Hohlspiegels bei einer Prüfung mit Hilfe der FOUCAULTSchen Schneidenmethode.

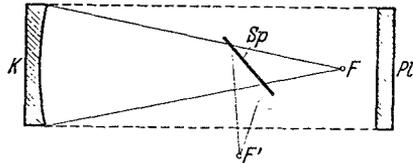


Abb. 61. Anordnung nach RITCHEY zur Untersuchung eines Parabolspiegels.

wie z. B. von optisch geschliffenen Planplatten, von Spiegelglas, gezogenem Tafelglas oder auch von Platten aus Plexiglas bzw. anderen Kunstharzen.

Eine planparallele Platte kann folgende Fehler aufweisen (s. Abb. 62):

1. Die Platte kann Blasen oder Einschlüsse von Fremdkörpern enthalten (Abb. 62a). Diese Stellen machen sich beim direkten Schattenverfahren als schwarze Flecke bemerkbar und sind nach der TOEPLERschen Anordnung bei vollkommener Abbildung des durchfallenden Lichtes durch den auftretenden Beugungssaum sehr deutlich nachzuweisen. Dieser Fehler stört in optischen Anordnungen im allgemeinen nicht, ist aber z. B. beim Auftreten in Photoplatten sehr unangenehm.

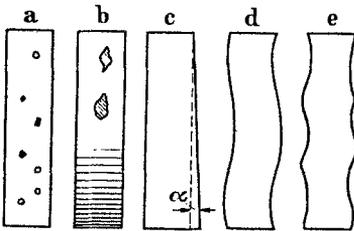


Abb. 62 a bis e.  
Fehler, die bei Flachglas auftreten können.

2. Die Platte weist Schlieren im engeren Sinne auf, d. h. sie enthält Stellen mit anderem Brechungsindex als dem Normalwert entspricht (Abb. 62b). Die Größe der dadurch hervorgerufenen Lichtablenkung hängt von dem Wert des Brechungsindex als auch von der Form der Schliere ab. Selbst wenn die

Brechzahl senkrecht zur Platte konstant ist und nur parallel zur Oberfläche ein grad  $n$  vorhanden ist, findet eine Lichtablenkung statt [vgl. Gl. (21) und (39)].

Die Ursache für das Auftreten von Schlieren ist insbesondere in der ungleichmäßigen Durchmischung der Glasschmelze zu suchen.

3. Die beiden Oberflächen der Platte können jede für sich tadellos plan sein, sie sind jedoch nicht zueinander parallel (Abb. 62c). In diesem Falle weist die Platte einen Keilfehler auf, der — wenn er für die ganze Platte von konstanter Größe ist — im allgemeinen nicht störend wirkt. Nur in besonderen Fällen, z. B. beim Visieren durch eine derartige Platte, muß darauf gesehen werden, den Keilfehler genügend klein zu halten.

Eine geeignete Prüfmethode ist z. B. die Gitterblendenmethode (bzw. die Prismenmethode oder die TOEPLERSche Anordnung), wobei in allen Fällen darauf geachtet werden muß, daß sich die zu prüfende Platte in einem parallelstrahligen Lichtbündel befindet.

4. Jede der beiden Oberflächen ist nicht eben, die Durchbiegungen beider Seiten verlaufen aber parallel zueinander (Abb. 62d). Eine solche Platte weist für *durchfallendes* Licht bei nicht zu schrägem Einfall praktisch keinen Fehler auf. Läßt man das Licht jedoch an der Platte reflektieren, so können unter Umständen die Fehler außerordentlich groß sein. Je nach dem Verwendungszweck muß also eine Platte entweder im durchfallenden Licht oder in der Reflexion untersucht werden.

5. Beide Oberflächen sind nicht eben und auch nicht zueinander parallel (Abb. 62e); es treten Fehler sowohl für durchfallendes als auch für reflektiertes Licht auf.

6. Mehrere der vorgenannten Fehler können gleichzeitig auftreten. Um in einem solchen Falle Kenntnis über den wahren Zustand einer Platte zu erhalten, ist folgender Weg zu beschreiten: Zunächst ist die Form beider Oberflächen quantitativ zu untersuchen, zu dem Zweck ist das Reflexionsbild derselben aufzunehmen<sup>1</sup>. Da beide Seiten reflektieren, erhält man unter Umständen nach dem Gitterblendenverfahren aus einer einzigen Aufnahme

bereits eine Auswertung für beide Seiten. Ist das reflektierte Licht beider Seiten nicht eindeutig voneinander zu trennen, so muß man dafür sorgen, daß nur eine Seite reflektiert. Selbstverständlich führt eine Verspiegelung immer zum Ziel. Man kann aber auch die jeweilige Rückseite mit einem schwarzen Lacküberzug versehen. Diese reflektiert dann nicht, da das Licht in die Lackschicht wegen des optischen Kontaktes fast vollständig eindringt und hier absorbiert wird. Bei einer Untersuchung beider Flächen nacheinander ist nach Möglichkeit

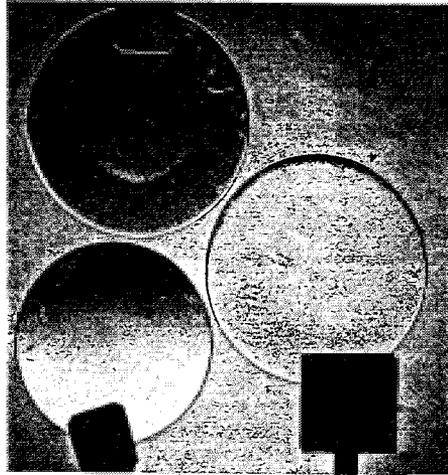


Abb. 63. Gelbfilterscheiben in der TOEPLERSchen Anordnung. Obere Platte: Zonenfehler. Platte links unten: Kugelfehler; rechte Platte: einwandfrei.

keine neue Einspannung der Platte vorzunehmen, da sonst andere Durchbiegungen auftreten können, die zu beträchtlichen Fehlern Veranlassung geben.

Eine Absolutmessung der Dicke hat zusätzlich in allen Fällen zu erfolgen, da die Schlierenmethoden nur die Dickenänderung auszuwerten gestatten.

Unter Annahme einer konstanten Brechzahl für die Platte würde die Kenntnis der Form beider Oberflächen bereits die Fehler für durchfallendes Licht vorausberechnen lassen. Abweichungen der praktischen Messung gegen diese Werte sind auf eigentliche Schlieren zurückzuführen.

Im folgenden sei auf einige praktische Beispiele zu diesen Ausführungen eingegangen.

Abb. 63 zeigt die TOEPLERSche Schlierenaufnahme von drei *optisch geschliffenen Planplatten*, die für Gelbfilter Verwendung finden sollen. Von ihnen weist die obere einen zonenförmigen Schleiffehler auf; die Platte links unten hat einen Kugelfehler, d. h. entweder eine oder beide Flächen sind nicht eben, sondern ein Teil einer Kugelfläche sehr geringer

<sup>1</sup> Die beiden Farbbilder 126 und 127 auf Tafel I geben als Beispiel die Aufnahmen nach dem Gitterblendenverfahren der Oberflächen zweier verspannter Glasplatten wieder.

Krümmung. Die Schwärzungsverteilung bleibt in diesem Falle bei einem Drehen der Platte in der eigenen Ebene erhalten, während ein Keilfehler sich durch starke Abhängigkeit der Helligkeit von der Orientierung der Platte bemerkbar macht. Die rechte untere Platte ist fehlerfrei (d. h. innerhalb der Empfindlichkeit der Einstellung).

*Spiegelglas* wird in großen Tafeln maschinell geschliffen und poliert. Da das Ausgangsmaterial uneben ist und der Schleifvorgang sehr grob durchgeführt wird, verbiegen sich die Platten beim Schleifen. Auch dürften die beim Schleifen entstehenden durch Temperaturdifferenzen



Abb 66. Gehärtetes Glas (Sekuritglas). Durch Anblasen mit aus Düsen ausströmender Luft gehärtet, linienförmige Struktur der Oberfläche.

bedingten Spannungen eine zusätzliche Verformung hervorrufen. Infolge davon verbleiben Fehler, die bei serienmäßigen Spiegelglasplatten und senkrecht durchfallendem Licht Ablenkungen in der Größenordnung von mehreren Sekunden verursachen. Jedoch können auch Keilfehler in der Größenordnung bis zu 2 min auftreten, wobei die lokalen Abweichungen meist nur wenige Sekunden betragen.

Als Beispiel hierfür gibt das Farbbild Abb. 64 auf Tafel I eine nach dem Prismenverfahren erhaltene Aufnahme einer Spiegelglasplatte wieder.

Der von dem Umfeld stark abweichende, aber in sich gleichbleibende Farbton der Platte wird durch einen konstanten Keilfehler hervorgerufen, im übrigen weist die Platte nur einige unbedeutende Schlieren auf. Im Gegensatz dazu treten in der Spiegelglasplatte in Abb. 65 auf Tafel II erhebliche Ablenkungen (bis zu etwa 1 min) auf.

Wird Glas beim Abkühlen abgeschreckt, z. B. durch Anblasen mit kalter Luft, so entstehen starke innere Spannungen, die dem Glas gegenüber normalen äußeren Beanspruchungen eine erhebliche Festigkeit verleihen. Abb. 66 gibt ein TOEPLERSches Schlierenbild einer derartigen Glasplatte wieder. Die Abkühlung erfolgte mit Hilfe einer größeren Anzahl von Düsen, denen kalte Luft entströmte. Die Folge der dabei entstehenden inneren Spannungen ist eine Deformation, die zu einem linienförmigen Muster des Schlierenbildes Veranlassung gibt.

Gewöhnliches *Tafelglas* wird heute entweder aus einer Düse gezogen (FOURCAULT-Verfahren) oder nach dem LIBBEY-OWENS-Verfahren hergestellt. Früher wurde es mundgeblasen, doch sind mundgeblasene Glasscheiben kaum noch zu haben. Man erkennt diese in der Durchsicht

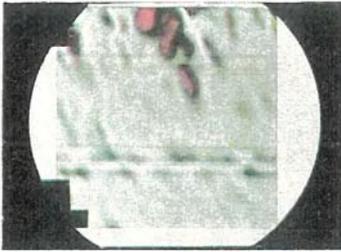


Abb. 68.

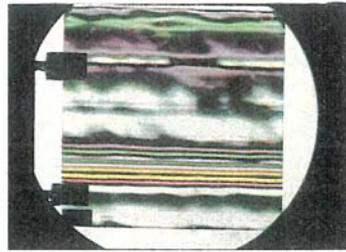


Abb. 69.

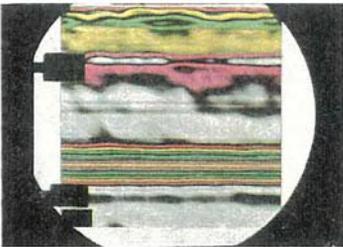


Abb. 70.

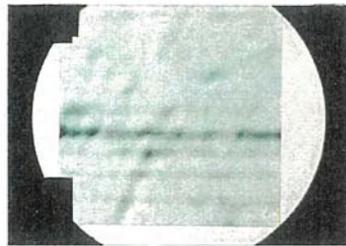


Abb. 71.

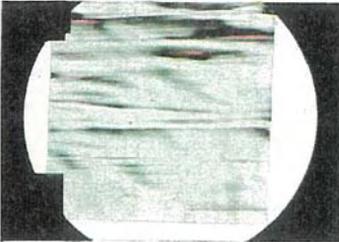


Abb. 72.

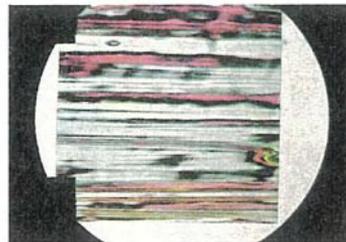


Abb. 73.



Abb. 113.

Abb. 68 bis 73. Farbaufnahmen von Baugläsern nach dem Gitterblendenverfahren.

Abb. 113. Farbaufnahme von Oberflächenwellen.

und in der Reflexion sofort an der unregelmäßigen Natur der Lichtablenkung (Abb. 67 auf Tafel I), während Maschinenglas meist Ziehstreifen in der Längsrichtung aufweist (Abb. 68—70).

Die Aufnahmen in den Abb. 68, 69 und 70 auf Tafel II stammen von derselben Glasplatte (Plattengröße  $25 \times 25$  cm,  $\frac{1}{4}$  Glas). Die Gitterkonstante der verwendeten farbigen Gitterblende betrug für die Abb. 68 und 69  $2a = 3$  mm bei einer Brennweite des verwendeten Hohlspiegels  $K_2$  von  $f' = 350$  cm (vgl. Abb. 30). Es entspricht somit das Auftreten der ersten Farbe (rot bzw. rotbraun) einer Ablenkung von  $\varepsilon = \frac{2a}{f'} = \frac{3}{350} \approx 3$  min. In Abb. 68 ist nun die Blende vertikal orientiert und man erkennt, daß nur in kleinen Bereichen am oberen Rande der Platte die Ablenkung von 3 min erreicht wird. In Abb. 69 handelt es sich um die gleiche Platte, aber die Blende ist horizontal orientiert. Die Ablenkungen sind wesentlich größer, sie gehen bis in die dritte Ordnung hinein; die Ziehrichtung prägt sich stark aus. In Abb. 70 ist nun die Platte mit einer runden Gitterblende aufgenommen worden, so daß hier — unabhängig von der Richtung — die Absolutwerte der Lichtablenkungen sichtbar gemacht werden. Schon durch einen Vergleich der Abb. 68 und 69 ergibt sich, daß Ablenkungen praktisch nur senkrecht zu den Ziehstreifen vorhanden sind. Daher muß Abb. 70 fast vollständig mit Abb. 69 übereinstimmen, was — abgesehen von der anderen Farbfolge — auch zutrifft.

Tafelglas wird heute nach drei Güteklassen eingeteilt:

#### 1. Bauglas 1. Sorte: Definition nach DIN 1249:

Das Glas darf nur kleine unauffällige Fehler und Mängel aufweisen, die bei der Herstellung nicht ganz zu vermeiden sind. Bei Durchsicht im Winkel gleich oder größer als  $35^\circ$  dürfen wahrnehmbare Wellen, Streifen und Schlieren das Bild nicht stören. Blasen und Kratzer dürfen nur vereinzelt vorkommen, größere Kratzer überhaupt nicht.

Die Sorte ist für Verglasungen in besseren Wohnräumen, öffentlichen Bauten, Ladeneinrichtungen u. a. bestimmt.

#### 2. Bauglas 2. Sorte:

Das Glas darf die aus dem Herstellungsverfahren sich ergebenden Fehler in größerer Zahl und in auffälligerer Größe als bei Bauglas 1. Sorte enthalten. Die Wellen und Schlieren dürfen stärker hervortreten als bei Bauglas 1. Sorte. Die Sorte ist zu verwenden, wenn besondere Ansprüche nicht gestellt werden, wie bei Verglasungen in Fabriken, Werkstätten, einfachen Wohnräumen u. a.

Glas, das den Anforderungen an die 2. Sorte nicht mehr genügt, eignet sich nicht für Bauten. Es wird als Gärtnerglass bezeichnet und darf nur für Gärtnerzwecke verwendet werden.

Bisher ist ein exaktes Verfahren zur Unterscheidung dieser Güteklassen nicht eingeführt. Zahlreiche Messungen<sup>1</sup> an Gläsern einer Reihe deutscher Firmen haben ergeben, daß die max. Lichtablenkungen im Mittel für durchfallendes Licht beim Bauglas 1. Sorte  $1\frac{3}{4}$  min, beim Bauglas 2. Sorte  $2\frac{1}{2}$  min betragen.

<sup>1</sup> Von G. STAMM am Ballistischen Institut der Luftkriegsakademie durchgeführt.

Die Qualität „Gärtnerglas“ liegt oft deshalb vor, weil unter Umständen lokal starke Ziehstreifen, Schlieren oder dergleichen vorkommen, während große Bereiche der betreffenden Platten sonst sehr gut sein können. In den Abb. 71, 72 und 73 auf Tafel II sind einmal drei typische Vertreter dieser drei Glassorten einander gegenübergestellt. Um die Absolutwerte der Ablenkung sichtbar zu machen, wurde wieder eine runde Gitterblende verwendet (Gitterkonstante  $2a = 3$  mm,  $f' = 350$  cm, d. h. rot = 3 min; gelb = 6 min). In Abb. 71 (Bauglas 1. Sorte) erscheinen keine Farben, sondern es tritt nur eine Verdunkelung auf, was

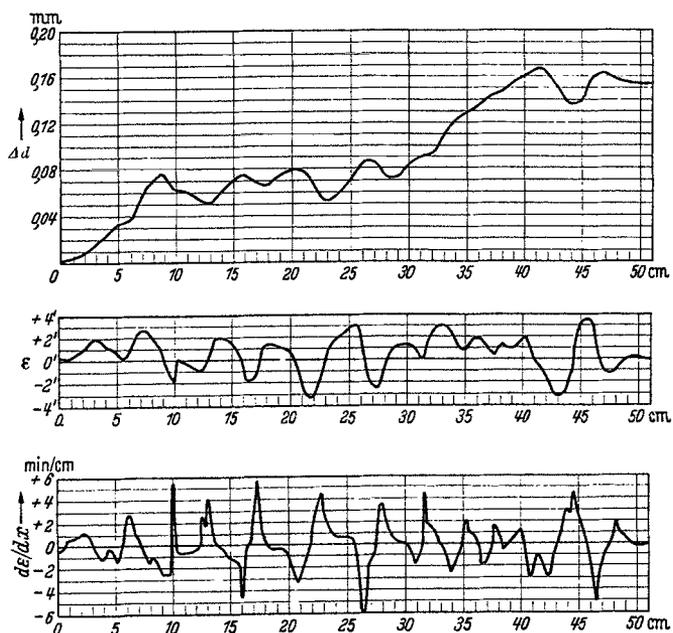


Abb. 74. Dickenänderung  $\Delta d$ , Ablenkung  $\epsilon$  sowie  $d\epsilon/dx$  in Maschinenglas.

einer Ablenkung von  $1\frac{1}{2}$  min entspricht. Beim Bauglas 2. Sorte (Abb. 72) werden jedoch an einigen Stellen Ablenkwinkel von 3 min (d. h. rote Färbung!) erreicht, während das Bild des Gärtnerglases (Abb. 73) recht bunt erscheint (Ablenkwinkel bis zu 6 min). Man kann so auf Grund des farbigen Schlierenbildes mit einem Blick die Güte eines Flachglases einwandfrei erkennen und ist nicht mehr auf bloße Schätzungen angewiesen. Bei der Beurteilung wird nicht nur die maximale Lichtablenkung maßgebend sein, sondern auch die Verteilung der verschiedenen großen Ablenkungen auf der Platte.

Worauf kommt es denn eigentlich beim Tafelglas an, was muß geprüft werden? Die Schlierenverfahren liefern unmittelbar den Ablenkwinkel  $\epsilon$ . Dieser ist maßgebend, wenn z. B. durch das Glas hindurch eine optische Vermessung vorgenommen werden soll. Durch Integration der Kurve für

den Ablenkwinkel ergibt sich die Dickenänderung der Platte. Sie interessiert um festzustellen, welche Fehler an der Maschine beim Ziehen des Glases vorhanden sind. Was jedoch das Auge besonders stört, ist weder die Dickenänderung des Glases unmittelbar, noch die Größe der Ablenkung. Hätte nämlich die Platte einen starken konstanten Keilfehler, so wäre dieser für das Auge gar nicht wahrnehmbar, die Platte würde als fehlerfrei erscheinen. Daraus erkennt man, daß es in bezug auf den für das Auge störenden Eindruck auf die Änderung des Ablenkwinkels  $d\varepsilon/dx$  ankommt.  $d\varepsilon/dx$  ist durch Differentiation der empirisch ermittelten Kurve für die Ablenkung zu gewinnen. In Abb. 74 sind für einen Fall die Dickenänderung  $\Delta d$  sowie  $\varepsilon$  und  $d\varepsilon/dx$  aufgetragen<sup>1</sup>.

Wie bei der Beschreibung der verschiedenen Schlierenverfahren an einigen Beispielen gezeigt worden ist, lassen sich dieselben auch zur Untersuchung von anderen Glasgegenständen heranziehen. Die dort angeführten Beispiele (Abb. 5, 9, 42, 43) mögen in diesem Zusammenhang genügen.

**24. Thermo-hydrodynamische Strömungsvorgänge in Gasen.** Bei der Aufzählung einiger Anwendungen der Schlierenverfahren wollen wir die bekanntesten zuerst nehmen. Wenn man eine Schlierenanordnung aufbaut, so hat man sich zunächst mit der Güte der verwandten Optik und eventuell einzubauender Küvetten auseinanderzusetzen. Danach prüft man die Apparatur im allgemeinen immer mit Hilfe eines durch Wärme ausgelösten Strömungsvorganges in Gasen: ein brennendes Streichholz, eine Kerze, Glühlampe oder die warme Hand. Auf S. 340 wurden die mittleren Lichtablenkungen für diese Fälle in Zahlenwerten wiedergegeben. Die Güte des Aufbaues kann danach beurteilt werden.

Die Verwendung dieser Vorgänge als Prüfobjekt ist deshalb so geeignet, weil schon geringe Temperaturunterschiede bereits eine relativ große Dichteänderung hervorrufen (s. S. 375).

Wie können nun aber die Schlierenverfahren zur wissenschaftlichen Untersuchung thermo-hydrodynamischer Vorgänge herangezogen werden?

Ein Problem, das wegen seiner Schwierigkeit immer wieder zu neuen Forschungsarbeiten anregt, ist die Bestimmung des Wärmeüberganges von festen Körpern auf Flüssigkeiten oder Gase<sup>2</sup>.

Hat man bisher für einfache Verhältnisse, so für den Wärmeübergang an senkrechten Platten bei freier Konvektion mathematische Lösungen der in Betracht kommenden Differentialgleichungen gefunden, die mit den Versuchsbedingungen vereinbar sind, so ist man noch weit entfernt davon, befriedigende Lösungen für kompliziertere Körper zu haben.

<sup>1</sup> Die Kurven stellen von Prof. WEIDERT durchgeführte Auswertungen für die in Abb. 51 wiedergegebene Glasplatte dar. Die Ablenkungen wurden in diesem Falle nach dem auf S. 362 beschriebenen Verfahren nach F. WEIDERT gewonnen.

<sup>2</sup> Vgl. u. a. eine Diplomarbeit von JOH. GAEBLER (T. H. Berlin 1935), der einige der folgenden Angaben entnommen sind.

Besonderes Interesse hat für die praktische Anwendung der Wärmeübergang an horizontalen Rohren von kreiszylindrischem Querschnitt. Theorien für diesen Vorgang sind von LANGMUIR u. a. aufgestellt. (Vgl. R. HERMANN, VDI-Forsch.-Heft 379.) Zur experimentellen Nachprüfung derartiger Theorien hat man teilweise versucht, eine Ausmessung des Temperaturfeldes mit Thermoelementen durchzuführen. Ist es auch sicher, daß das Temperaturfeld im ganzen gesehen durch sehr dünne Drähte wenig beeinflußt werden kann, so wird aber gerade an der Stelle, an der die Messung stattfindet, d. h. an der Oberfläche des Thermoelementes, die Geschwindigkeit der Strömung stark abgebremst. Die Fehler durch die Wärmeableitung und Strahlung lassen sich schwer abschätzen; besonders gilt das für die unmittelbare Nähe des Rohres, wo

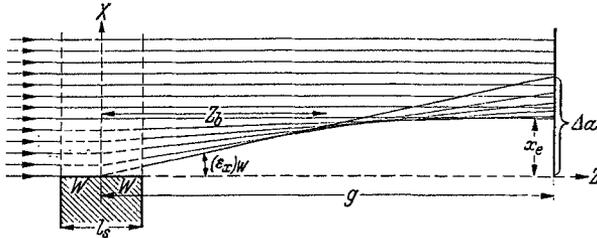


Abb. 75. Die Lichtablenkung in der Nähe eines wärmeabgebenden Körpers.

der Temperaturgradient Werte von der Größenordnung  $600^\circ/\text{cm}$  annimmt. Da außerdem die Durchmessung des Temperaturfeldes, die ja Punkt für Punkt erfolgen muß, längere Zeit in Anspruch nimmt, ist es sehr gut möglich, daß häufig nicht kontrollierbare Störungen des Temperaturfeldes in die Messung mit eingehen und diese verfälschen.

Aus diesen Gründen bietet die rein optische Untersuchung, wie sie u. a. mit Hilfe der Schlierenverfahren möglich ist, sehr erhebliche Vorteile, da hierdurch das Temperaturfeld in keiner Weise gestört oder beeinflußt wird und die Ausmessung einem einzigen Zeitpunkt zugeordnet ist.

E. SCHMIDT wandte 1932 das direkte Schattenverfahren an, wie es auf S. 358 beschrieben wurde. Aus dem Schattenbild kann man ohne weiteres den maximalen Temperaturgradienten sowie die Temperaturfeldbegrenzung entnehmen.

In Abb. 75 seien die Verhältnisse noch einmal schematisch dargestellt. Das parallel einfallende Licht wird an der Wand  $W$  des wärmeabgebenden Körpers (Wandtemperatur  $T_w$ ) am stärksten abgelenkt (Ablenkwinkel  $[\epsilon_x]_w$ ). Die Ablenkung  $\epsilon_x$  nimmt dann mit zunehmender Entfernung  $x$  von der Wand ab, bis sie bei  $x_e$  praktisch gleich Null sei. Die Folge davon ist, daß sich von einem bestimmten Abstand von dem Vorgang ab die Lichtstrahlen überschneiden. Fängt man das Licht etwa in der Entfernung  $z_b$  auf, so ergibt sich dort eine Art Brennpunkt. In größerem Abstand  $g$  liegen die an der Wand  $W$  vorbeigefallenen

Strahlen am weitesten außen, daher läßt sich vollkommen eindeutig die Ablenkung dieser Strahlen nach dem reinen Schattenverfahren bestimmen. Ferner läßt sich der Bereich angeben, in dem überhaupt eine Ablenkung stattfindet; er bildet auf den Aufnahmen ein vollkommen dunkles Gebiet um den Körper herum. Die Abb. 76a und b geben zwei Beispiele wieder, die von E. SCHMIDT aufgenommen worden sind<sup>1</sup>.

Aus derartigen Aufnahmen läßt sich nun die Wärmeübergangszahl berechnen. Es seien

$p_0, \rho_0, T_0, n_0$  Druck, Dichte, Temperatur und Brechungsindex des Gases (im allgemeinen Luft) bei  $T_0 = 273^\circ$  abs,

$p_\infty, \rho_\infty, T_\infty, n_\infty$ , die entsprechenden Größen für das Gas in großer Entfernung vom wärmeabgebenden Körper,

$p_w, \rho_w, T_w, n_w$  die gleichen Größen für das Gas in unmittelbarer Nähe der Wand an der zu betrachtenden Stelle.

Anzuwenden sind für diesen Fall die Gl. (47) und (47a), also für die Wandnähe mit dem aus dem Versuch bestimmten

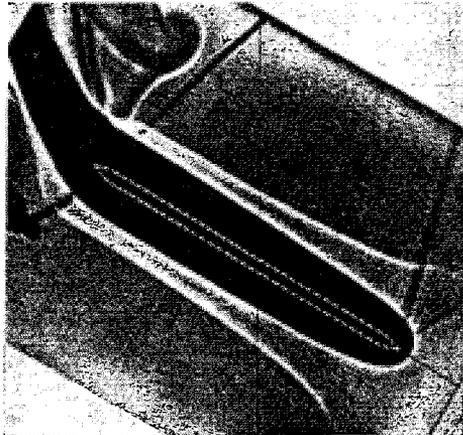


Abb. 76a. Schattenaufnahme einer ebenen geheizten Platte von  $50 \times 50 \text{ cm}^2$  Fläche und 1 cm Dicke bei  $110\text{--}135^\circ \text{ C}$  (ohne Blende). Lufttemperatur rund  $25^\circ \text{ C}$ .

$$(\epsilon_x)_w = \frac{\Delta a}{g},$$

$$(77) \quad \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_w = \frac{n}{l_s} \cdot \frac{\Delta a}{g}.$$

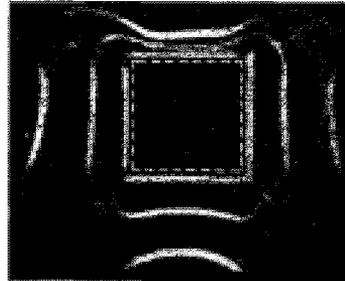


Abb. 76b. Schattenaufnahme eines geheizten quadratischen Rohres von  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  Querschnitt mit Blende bei  $52^\circ \text{ C}$  und  $83^\circ \text{ C}$ . Lufttemperatur  $23,7^\circ \text{ C}$ .

Es werde hierbei zunächst von einem störenden Einfluß der Enden abgesehen. Gesucht ist nun der Temperaturgradient  $\delta T/\delta x$  in unmittelbarer Nähe der Wand. Zur Umrechnung von  $\frac{\partial n}{\partial x}$  auf  $\frac{\partial T}{\partial x}$  verwenden wir die Gl. (59) und (60):

$$(78) \quad \frac{n-1}{\rho} = \frac{n_0-1}{\rho_0}.$$

Für Luft ist  $n_0 = 1,000292$  (bei  $\lambda = 0,589 \mu$ ,  $T_0 = 273$  abs.,  $p_0 = 760 \text{ mm Hg}$ )

$$(79) \quad n = 1 + (n_0 - 1) \frac{\rho}{\rho_0}.$$

<sup>1</sup> Vgl. auch Abb. 46.

$\frac{\varrho}{\varrho_0}$  kann mit Hilfe der Gasgleichung (61) ersetzt werden durch  $\frac{T_0 p}{T p_0}$ :

$$(80) \quad n = 1 + (n_0 - 1) \frac{T_0 p}{T p_0}.$$

Hierin ist  $p = p_w \approx p_\infty$ .

Nach  $x$  differenziert

$$(81) \quad \frac{\partial n}{\partial x} = - \frac{(n_0 - 1) T_0 p_\infty}{p_0} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Für Luft ist

$$(n_0 - 1) T_0 = 0,000292 \cdot 273 = 0,080.$$

Mit (77) ist also

$$(82) \quad \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_w = - \frac{T_w^2}{(n_0 - 1) T_0} \cdot \frac{p_0}{p_\infty} \cdot \frac{n_w}{l_s} \cdot \frac{\Delta a}{g}.$$

Das  $n_w$  kann praktisch gleich  $n_0$  gesetzt werden. (Verliefe der Vorgang zwischen planparallelen Wänden, so wäre  $n_w$  exakt gleich  $n_0$ , in anderen Fällen ist sowieso der Randeinfluß noch zu berücksichtigen.)

Setzt man die Zahlenwerte für Luft ein, so ergibt sich

$$(83) \quad \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_w = - 12,5 T_w^2 \cdot \frac{760 \text{ mm Hg}}{p_\infty} \cdot \frac{\Delta a}{l_s \cdot g}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ist der Temperaturgradient an jeder Stelle der Oberfläche mit Hilfe einer Schlierenaufnahme nach dem reinen Schattenverfahren in einfacher Weise zu berechnen.

Bezeichnet  $\alpha$  die Wärmeübergangszahl und  $\lambda$  die Wärmeleitzahl der Luft bei der Temperatur  $T_w$ , so besteht definitionsgemäß folgende Gleichung, aus der nunmehr die Wärmeübergangszahl berechnet werden kann

$$(84) \quad \alpha (T_w - T_\infty) = - \lambda \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_w.$$

Eine Bestimmung des gesamten Temperaturfeldes ist jedoch mit Hilfe des direkten Schattenverfahrens nicht ohne weiteres möglich. Eine solche wurde zunächst unter Verwendung eines Interferenzrefraktors durchgeführt (KENNARD 1932, SCHARDIN 1933). Aber auch die Schlierenverfahren gestatten eine Ausmessung des gesamten Temperaturfeldes (SCHARDIN 1934).

Bei der Messung mit Thermoelementen kann man die Länge der Heizröhre so groß und ihre Oberflächentemperatur durch stärkere Beheizung der Enden so gleichmäßig machen, daß der Strömungsvorgang für den inneren Teil des Rohres als vollkommen eben anzunehmen ist. Die Messungen gelten damit exakt für unendlich lange Rohre.

Bei den optischen Methoden muß man jedoch das Rohr in seiner Längsrichtung durchstrahlen, d. h. erstens kann man nicht allzulange Rohre verwenden, zweitens geht bei der Auswertung nicht nur der innere

Teil des Rohres, sondern auch der Strömungsvorgang an den Enden ein. JOH. GAEBLER hat nun in seiner Diplomarbeit versucht, diesen Randfehler dadurch auszuschalten, daß er Messungen an zwei Rohren machte, bei denen alle Daten gleich gehalten und nur die Länge variiert wurde.

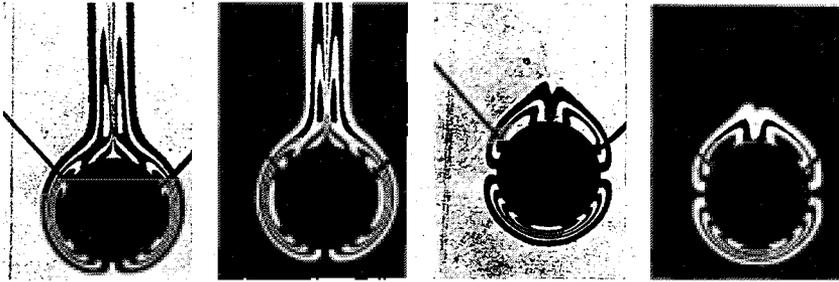


Abb. 77. Aufnahmen eines geheizten Rohres nach dem Gitterblendenverfahren. Links Blende vertikal, rechts horizontal.

Diese Differenzmethode macht natürlich ein genaues Abschätzen und Berücksichtigen aller auftretenden Fehler notwendig.

Abb. 77 zeigt 4 zur Auswertung nach dem Gitterblendenverfahren hergestellte Aufnahmen. Bei den ersten beiden stand das Gitter senkrecht, bei den letzten beiden waagrecht. Das unabgelenkte Lichtquellenbild befand sich einmal in der Mitte eines Spaltes, das zweite Mal zwischen zwei Spalten. Das Heizrohr hatte eine Länge von 30 cm, einen Durchmesser von 4 cm und war auf eine Temperatur von  $140^{\circ}\text{C}$  geheizt. Abb. 78 gibt die Auswertung dieser Aufnahme wieder.

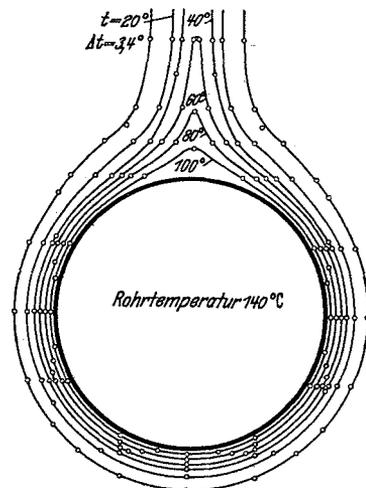


Abb. 78. Temperaturfeld gewonnen aus den Aufnahmen in Abb. 77.

Jedes technische Problem der Wärmeabgabe von einem festen Körper an eine Flüssigkeit oder ein Gas hat eine hydrodynamische Seite. Wenn es auch nicht möglich ist, in allgemeineren Fällen eine quantitative Auswertung des gesamten Temperaturfeldes mit Hilfe der Schlierenverfahren vorzunehmen, so ist es meist möglich — wenigstens im Modell —, sich ein Bild über die Strömungsvorgänge zu verschaffen. Will man die Verhältnisse im Modell denen des Hauptvorganges exakt anpassen, so ist es notwendig, die GRASHOFsche Kennzahl einzuhalten:

$$(85) \quad Gr = \frac{l^3 \rho^2 \beta (T_w - T_{\infty}) g}{\eta^2}$$

Hierin ist

- $l$  eine kennzeichnende Länge,
- $\rho$  die Dichte,
- $\beta$  der Volumenausdehnungskoeffizient,
- $T_w$  eine kennzeichnende Wandtemperatur,
- $T_\infty$  die Raumtemperatur,
- $g$  die Erdbeschleunigung,
- $\eta$  die absolute Zähigkeit.

Für Gase speziell gilt

$$(86) \quad Gr = \frac{l^3 \rho^2 (T_w - T_\infty) g}{\eta^2 \vartheta_\infty}.$$

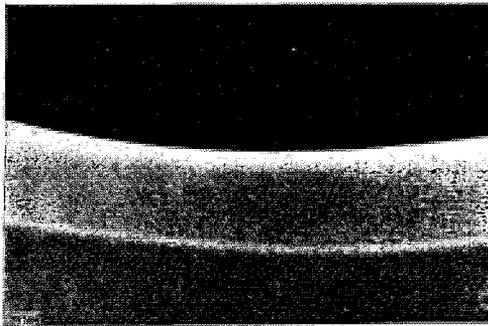


Abb. 79 a.



Abb. 79 b.

Abb. 79 a und b. Gleichzeitige Schattenaufnahmen vom waagrecht liegenden Heizrohr am unteren Staupunkt (a) und bei einem Azimut von  $120^\circ$  (b). Die Strömung am unteren Staupunkt ist laminar, die Brennnlinie der wandnahen Strahlen ist sehr ausgeprägt. Die Strömung in Abb. 79 b ist turbulent, die Brennnlinie ist nicht mehr zu erkennen. Wandtemperatur  $102^\circ\text{C}$ , Raumtemperatur  $18^\circ\text{C}$ ;  $Gr = 10,2 \cdot 10^6$ .

Unangenehm ist, daß die kennzeichnende Länge in der dritten Potenz eingeht. Das heißt, verkleinert man die Abmessungen auf die Hälfte, so muß dafür die Temperaturdifferenz  $T_w - T_\infty$  bereits auf den 8fachen Wert gesteigert werden. Das führt unter Umständen zu untragbaren Temperaturen. Ein gewisser Ausgleich kann in einem abgeschlossenen Behälter durch Steigerung des Drucks (d. h. der Dichte) geschaffen werden.

Als Beispiel für die Bedeutung der Feststellung der Art der Strömung mit Hilfe des Schlierenverfahrens mögen die Abb. 79 a und b<sup>1</sup> dienen. Man erkennt aus ihnen, ob die Strömung laminar oder turbulent ist und kann daraus entscheiden, ob die laminaren oder turbulenten Wärmeübergangsberechnungen anzuwenden sind. R. HERMANN hat durch Schlierenaufnahmen an einer

senkrechten Platte und am waagrecht liegenden Zylinder den Turbulenzeinsatz ermittelt. Dieser erfolgt zwar bei verschiedenen GRASHOF'schen Zahlen,

<sup>1</sup> Vgl. R. HERMANN: VDI-Forschgs.-Heft 379, 21.

nämlich bei  $Gr = 1,0 \cdot 10^9$  an der Platte und  $Gr = 3,5 \cdot 10^8$  am Zylinder, aber bei der gleichen REYNOLDSSchen Zahl der Grenzschichtströmung, nämlich bei  $Re \approx 300$ .

**25. Die Anwendung der Schlierenverfahren in der Ballistik.** Ein sehr wichtiges Anwendungsgebiet der Schlierenverfahren ist die Ballistik. Schon sehr frühzeitig, nämlich von E. MACH im Jahre 1887 sind die

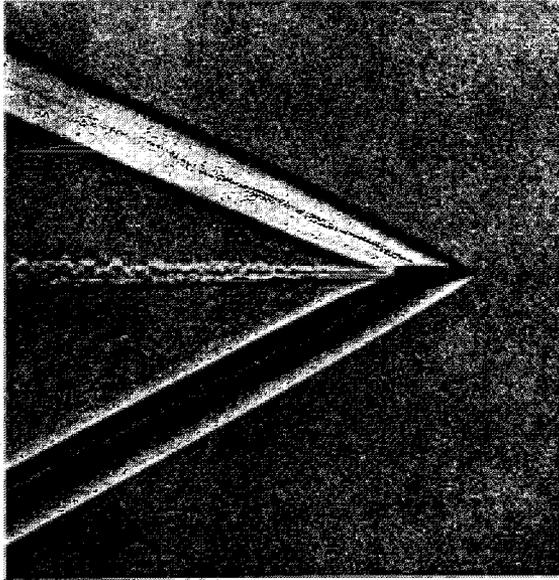


Abb. 80. Schlierenaufnahme eines mit 785 m/s fliegenden sS-Geschosses. Schlierenblende horizontal.

ersten Schlierenaufnahmen von fliegenden Geschossen gemacht worden. Er wies damit nach, daß ein mit Überschallgeschwindigkeit fliegendes Geschosß von einer Kopf- und Schwanzwelle begleitet wird (Abb. 80 und 81). Später sind dann von C. CRANZ zahlreiche Schlierenaufnahmen ballistischer Vorgänge durchgeführt worden, die zum großen Teil in seinem bekannten Lehrbuch der Ballistik veröffentlicht sind.

Die Schlierenaufnahmen dienen in der Ballistik vor allem zur Untersuchung folgender Vorgänge:

1. der Strömungserscheinungen in der Umgebung des fliegenden Geschosses,
2. der Vorgänge an der Mündung einer Waffe,
3. der Detonation eines Geschosses.

Es handelt sich hierbei insbesondere um die Untersuchung der Form und Ausbreitung von Stoßwellen. In diesen springt der Druck in der Stoßwellenfront um endliche Beträge, so daß gerade am Rande der Welle genügend große Lichtablenkungen vorhanden sind und man auch

mit dem direkten Schattenverfahren sehr brauchbare Aufnahmen erhalten kann.

Abb. 80 gibt die TOEPLERSche Aufnahme eines mit der Mündungsgeschwindigkeit (785 m/s) fliegenden sS-Geschosses wieder. Man erkennt auf ihr zunächst die Kopfwelle, die fast genau an der Geschößspitze beginnt. Sie ist anfangs ein wenig gekrümmt. Ihre Neigung nähert

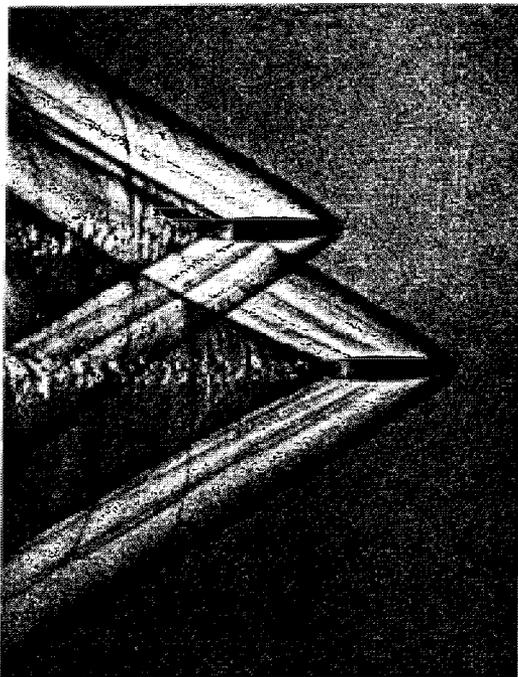


Abb. 81. Zwei gleichzeitig fliegende sS-Geschosse. Schlierenblende vertikal.

sich jedoch mit zunehmender Ausbreitung der MACHschen Beziehung

$$(87) \quad \sin \alpha = \frac{a}{v} \quad (a \text{ Schallgeschwindigkeit, } v \text{ Geschößgeschwindigkeit}).$$

Die Schwanzwelle ist anders herum gekrümmt, aber auch ihr Neigungswinkel gegen die Flugrichtung nähert sich dem MACHschen Winkel. Man hat dadurch eine Möglichkeit, aus einer Schlierenaufnahme unmittelbar die Geschößgeschwindigkeit abzulesen. Nimmt man bei gleicher Entfernung von der Symmetrielinie den sich aus Kopf- und Schwanzwelle erhebenden Mittelwert für die Geschößgeschwindigkeit, so erhält man dieselbe nach CRANZ auf 1% genau.

Die Aufnahmen Abb. 82, 83 und 84 geben Geschosse wieder, die sich mit immer kleineren Geschwindigkeiten bewegen, während in Abb. 85 die Bewegung einiger Sprengsplitter zu sehen ist, die mit 1900 m/s fliegen. Ein geübtes Auge kann so dem Schlierenbild sofort die ungefähre

Fluggeschwindigkeit entnehmen. Die folgende Tabelle 9 (s. S. 394) gibt bei einer Schallgeschwindigkeit von  $a = 340$  m/s den aus der MACHschen Beziehung (87) zu errechnenden Zusammenhang zwischen dem halben Kopfwinkel  $\alpha$  und der Geschwindigkeit  $v$  in Zahlenwerten wieder. Unterhalb der Schallgeschwindigkeit ist keine Kopfswelle mehr vorhanden. Allerdings können im Strömungsfeld in der Umgebung eines gerade mit Unterschallgeschwindigkeit fliegenden Geschosses Gebiete vorhanden sein, in denen noch Überschallgeschwindigkeit vorhanden ist und in denen daher auch Verdichtungsstöße auftreten können (vgl. Abb. 83).

Der Durchgang der Geschwindigkeit durch den Wert der Schallgeschwindigkeit ist also von wesentlicher Bedeutung für die Art des ganzen Strömungsvorganges. Dieser Durchgang macht sich daher auch im Widerstandsverlauf stark bemerkbar. In Abb. 86 sind für ein zylinderförmiges Geschöß, für das alte S-Geschöß sowie das sog. Krupp'sche Normalgeschöß die Widerstandsbeiwerte in Abhängigkeit von dem Verhältnis Geschößgeschwindigkeit zur Schallgeschwindigkeit aufgetragen, das ist die sog. „MACH'sche Zahl“. In Anlehnung an die Aerodynamik setzen wir den Luftwiderstand eines Geschosses

$$(88) \quad W = c_w \cdot \frac{\rho v^2}{2} \cdot F,$$

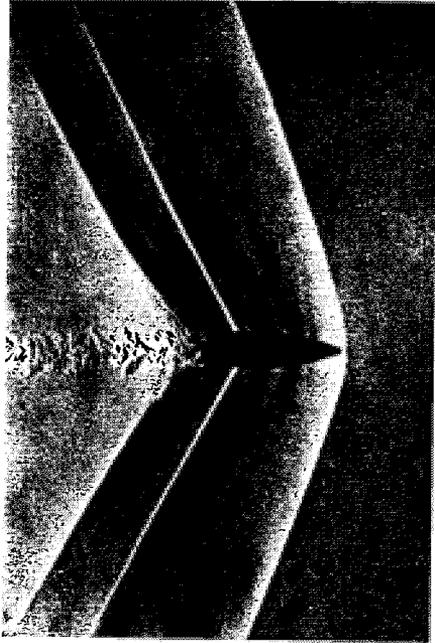


Abb. 82. Mit 375 m/s fliegendes S-Geschöß.

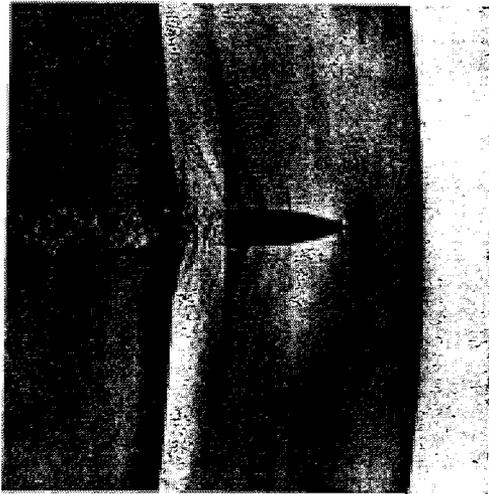


Abb. 83. S-Geschöß, das sich fast genau mit Schallgeschwindigkeit bewegt. Kopf- und Schwanzwelle haben sich vom Geschöß abgelöst. Den Boden des Geschosses begleiten noch zwei Verdichtungsstöße endlicher Ausdehnung.

Tabelle 9.

$\alpha$ (°)	$v$ (m/s)						
0	$\infty$	25	804,5	50	443,8	75	352,0
5	3901	30	680,0	55	415,1	80	345,2
10	1958	35	592,8	60	392,6	85	341,3
15	1344	40	528,9	65	375,1	90	340
20	994,1	45	480,8	70	361,8		

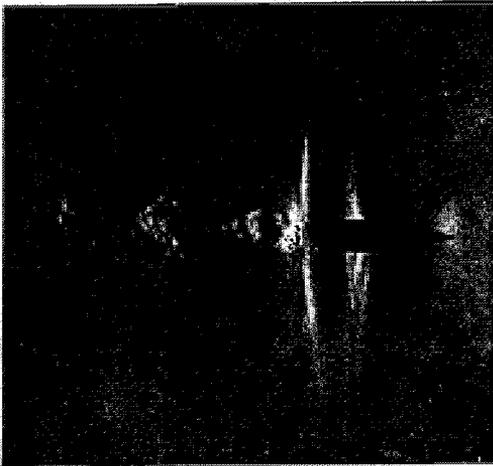


Abb. 84. Mit Unterschallgeschwindigkeit fliegendes S-Geschoss.

hierin ist

$c_w$  der Widerstandsbeiwert (dimensionslos),

$\rho$  die Dichte,

$v$  die Geschwindigkeit,

$F$  der Geschossquerschnitt ( $= \pi R^2$ ).

Beim Durchgang durch die Schallgeschwindigkeit ergibt sich also eine sehr wesentliche Erhöhung des Widerstandes. Obgleich seit den Schlierenaufnahmen von MACH (1887) bekannt war, daß hierfür die Schallgeschwindigkeit verantwort-

lich zu machen ist, fand diese Erkenntnis jedoch erst nach dem Weltkrieg Eingang in die Rechenmethoden der äußeren Ballistik. Bis dahin

wurde nämlich der Widerstandsbeiwert nur als Funktion der Geschwindigkeit angesetzt und nicht, wie es sein muß, als Funktion des Verhältnisses Geschwindigkeit zu Schallgeschwindigkeit. Bei genügender Beachtung der Schlierenaufnahmen wären also die Treffergebnisse während des

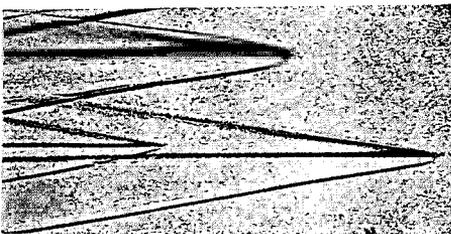


Abb. 85. Mit 1900 m/s fliegende Sprengsplitter.

Weltkrieges in vielen Fällen erheblich besser gewesen! Noch eine andere für die Truppe sehr wichtige Folgerung ist den Schlierenaufnahmen eines mit Überschallgeschwindigkeit fliegenden Geschosses zu entnehmen:

Die das Geschoss begleitende Kopf- und Schwanzwelle sind Knallwellen. Wenn sie auf das Ohr eines Beobachters treffen, vernimmt dieser einen Knall. Es sind somit bei der Abgabe eines Schusses folgende drei Knalle zu unterscheiden:

1. der Mündungsknall des Geschützes,
2. der Geschößknall,
3. der Detonationsknall.

Nur wenn man sich den mit dem Geschöß ausbreitenden Kopfwellenkegel räumlich vorstellen kann, versteht man, daß die Richtung, aus der der Geschößknall herzukommen scheint, sich wesentlich von der Richtung des Mündungs- oder Detonationsknalles unterscheidet. Wenn nun gar der Geschößknall mit dem Mündungsknall verwechselt wird, können dadurch unter Umständen schwerwiegende Fehlschlüsse heraufbeschworen werden.

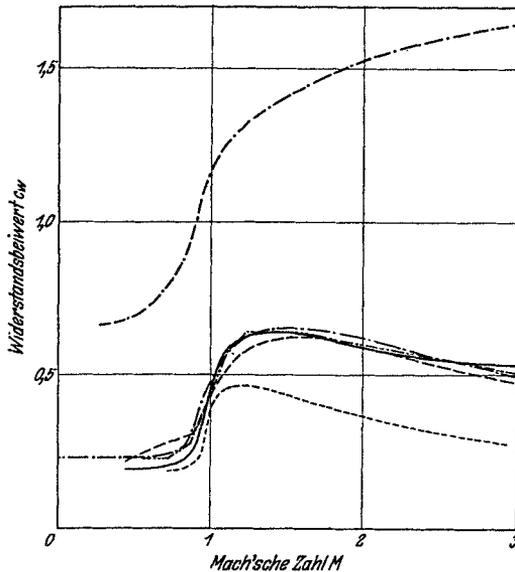


Abb. 86. Der Widerstandsbeiwert fliegender Geschosse in Abhängigkeit von der MACH'schen Zahl. *Ogivalgeschöß* mit 2 Kal. Abrundungsradius: ——— Krupp, - - - - Siacci, ——— Vallier, - - - - Mayewski-Sabudski. *S-Geschöß*: - - - - nach CRANZ-BECKER. *Zylindrisches Geschöß*: ——— nach Krupp.

Kopf- und Schwanzwelle eines Geschößes können gedeutet werden als Einhüllende an die Elementarwellen, die durch das fliegende Geschöß in der Luft erzeugt werden. Nehmen wir das Geschöß als punktförmig an, so sind in Abb. 87 eine Reihe dieser Elementarwellen eingetragen und man entnimmt der Zeichnung ohne weiteres die Gültigkeit der MACH'schen Beziehung  $\sin \alpha = \frac{a}{v}$ .

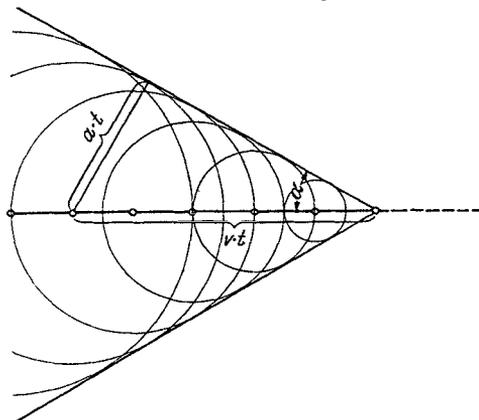


Abb. 87. Die Entstehung einer Kopfwelle als Einhüllende an die vom Geschöß ausgehenden Elementarwellen. Gültigkeit der MACH'schen Beziehung.

Daß diese Erklärung der Wirklichkeit entspricht, beweist die Abb. 88, die einen Schuß durch ein mit Schlitz versehenes Rohr wiedergibt. Die durch die Schlitze hindurchtretenden Teile der Kopf- bzw. Schwanzwelle können als Elementarwellen angesehen werden. Man erkennt, daß die Einhüllenden derselben wieder Kopf- bzw. Schwanzwelle ergeben.

Da nun jedes Geschöß endliche Ausmaße hat, findet ein Umströmungsvorgang statt, dessen Ablauf von wesentlicher Bedeutung ist für die

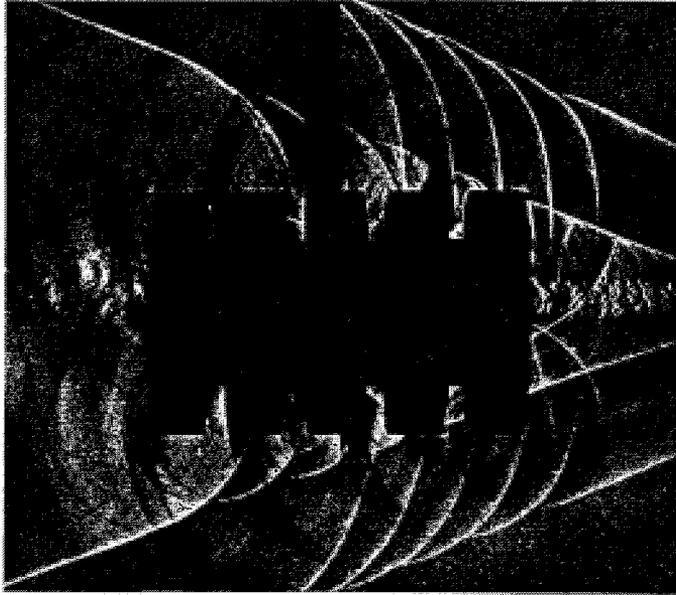


Abb. 88. Schuß durch ein mit Schlitzen versehenes Rohr.

Kräfte, die beim Fluge auf das Geschöß übertragen werden. Diese Kräfte bedingen einmal den Luftwiderstand und zweitens bei etwas schräg fliegendem Geschöß ein auf dieses einwirkende Moment, das in Verbindung mit dem Kreiseffekt zu den Pendelbewegungen des Geschößes Veranlassung gibt. Wenn man also in die Flugeigenschaften eines Geschößes einen genauen Einblick gewinnen will, so muß man die Strömungsvorgänge untersuchen.

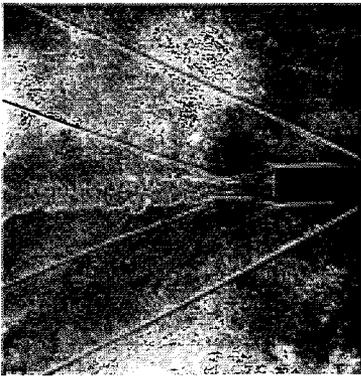


Abb. 89. Schattenaufnahme eines fliegenden S-Geschößes.

Gasdynamisch gesehen ist die Kopfzelle eines Geschößes ein schiefer Verdichtungsstoß (vgl. Abschnitt 26). Bei gleichbleibender Geschwindigkeit setzt dieser bis zu einem bestimmten Öffnungswinkel der Geschößspitze unmittelbar

am Geschöß an, darüber hinaus beginnt er vor dem Geschöß mit senkrechter Tangente. Damit steigt auch der Druck, der auf die Geschößspitze wirkt. Bei vorne senkrecht abgeschnittenem Geschöß ist er am größten.

Um die ovale Geschößspitze herum findet eine Expansion der im Verdichtungsstoß komprimierten Luft statt. Dieser Expansionsvor-

gang kann an Hand der sich an kleinen Unebenheiten der Oberfläche bildenden MACHSchen Linien näher verfolgt werden. Diese sind am besten nicht nach der TOEPLERSchen Methode, sondern mit Hilfe des reinen Schattenverfahrens sichtbar zu machen; denn dieses gibt nur die Änderungen der Lichtablenkung wieder, während beim TOEPLERSchen Verfahren die Helligkeit dem Absolutwert der Lichtablenkung unmittelbar

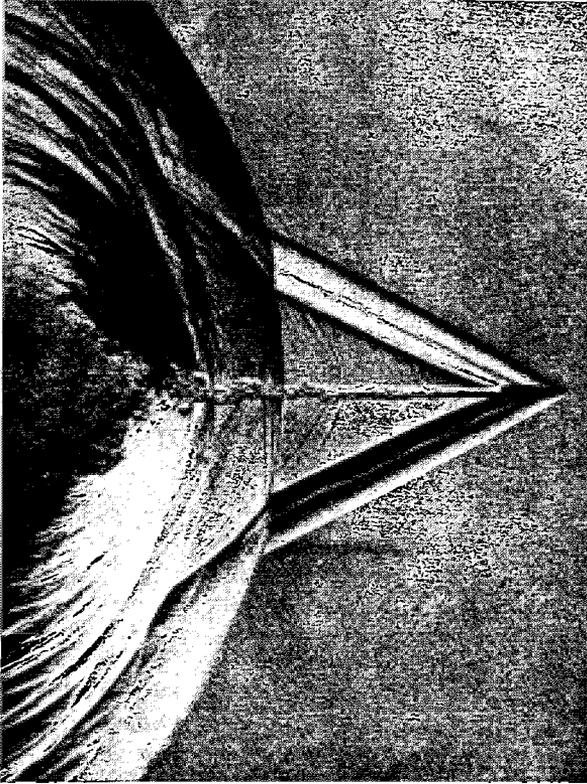


Abb. 90. Ein fliegendes ss-Geschoß hat gerade die Mündungsknallwelle überholt. Der Kopfwellenkegel sitzt auf der Mündungsknallwelle auf. Der Wirbelkanal ist auch im Innern der Mündungsknallwelle vorhanden.

proportional ist. Daher können nach dem Schattenverfahren in Verbindung mit einem auf Kontrast abgestimmten photographischen Prozeß die MACHSchen Linien viel deutlicher wiedergegeben werden (Abb. 89).

Längs des zylinderförmigen Teiles des Geschosses haben wir annähernd Parallelströmung. An den Rillen, die zum Fassen der Hülse dienen und (bei Vollgeschossen) an den Führungsbändern entstehen besonders ausgeprägte MACHSche Linien. Um den Geschosßboden herum findet eine weitere Expansion statt. In der Schwanzwelle, auch einem Verdichtungsstoß, erfolgt dann wieder der Übergang in Parallelströmung. Diese setzt nicht unmittelbar am Geschosßboden an, sondern sie bildet sich erst im Verlauf der Strömung hinter dem Geschosß. Man findet

manchmal die Ansicht vertreten, daß die Schwanzwelle eine Verdünnungswelle sei. Dies trifft jedoch nicht zu. Den Gegenbeweis kann u. a. der Schwärzungsverlauf in einer TOEPLERSchen Schlierenaufnahme liefern, der sich gleichsinnig mit dem in der Kopfwelle ändert.

Der Raum hinter dem Geschoß wird mit der Luft ausgefüllt, die unmittelbar an der Mantelfläche des Geschosses entlang strömt.



Abb. 91. Bevor das Geschoß den Lauf verläßt, muß die im Lauf befindliche Luft herausgedrückt werden. Infolge davon bilden sich vor der Mündung eine kugelförmige Knallwelle sowie Strömungserscheinungen aus. (Schattenaufnahme.)

Diese ist turbulent und durch Vernichtung kinetischer Energie erwärmt. Infolgedessen läßt sich der „Wirbelkanal“ hinter dem Geschoßweithin verfolgen. Die sichtbaren Dichteänderungen in ihm haften an den entsprechenden Luftteilchen, im Gegensatz zu der Dichteänderung in der Kopf- und Schwanzwelle. Daher kann man in Abb. 90 den Wirbelkanal noch verfolgen, nachdem die Mündungsknallwelle über ihn hinweggelaufen ist, nicht dagegen Kopf- und Schwanzwelle; denn innerhalb der Mündungsknallwelle hat das Geschoß relativ zum umgebenden Medium nicht Überschallgeschwindigkeit. Der Kopfwellenkegel sitzt daher jederzeit auf der Mündungsknallwelle auf, während der Wirbelkanal mit den

Luftteilchen beginnt, die sich in der Umgebung des Geschosses befanden, als dieses die Mündungsknallwelle überholte.

Betrachten wir an Hand von einigen Schlierenaufnahmen die Vorgänge beim Abfeuern eines Geschosses etwas näher. Bei der Vorwärtsbewegung des Geschosses im Lauf muß dieses die darin befindliche Luft herausdrücken. Die Front dieser sich bewegenden Luft ist ein gerader Verdichtungsstoß. Beim Austreten aus der Mündung breitet er sich als kugelförmige Knallwelle aus (Abb. 91). Die nachströmende Luft verursacht Strömungserscheinungen, die denen der stationären Strömung aus einer zylinderförmigen Düse durchaus ähnlich sind. Nachdem das Geschoß selbst die Mündung freigegeben hat, erfolgt die Expansion

der hochgespannten Pulvergase. Hierdurch entsteht die Mündungsknallwelle, die infolge des hohen Drucks eine größere Geschwindigkeit hat als die von der herausgedrückten Luft herrührende erste Welle und diese daher einholt. Ihre Geschwindigkeit ist anfangs auch größer als die des Geschosses. Doch infolge der räumlichen Ausbreitung muß ihre Intensität und damit ihre Geschwindigkeit stark abnehmen. Mit zunehmender Entfernung von der Mündung nähert sie sich der normalen Schallgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit des Geschosses ist in der Nähe der Mündung mit großer Genauigkeit als konstant anzusehen.

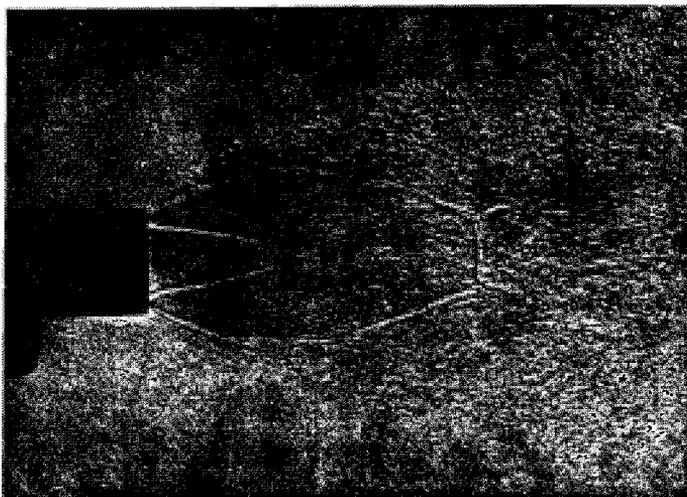


Abb. 92. Strömung vor einer Gewehrmündung, nachdem das Geschöß den Lauf verlassen hat. (Schattenaufnahme.)

Daher wird nach einer gewissen Flugstrecke das Geschöß die Mündungsknallwelle überholen (Abb. 90).

Nachdem das Geschöß den Lauf verlassen hat, strömen die Verbrennungsgase aus der Mündung aus. Vor der Mündung müssen sich daher etwa die gleichen Verhältnisse zeigen wie vor einer zylinderförmigen Düse, durch die ein Gas aus einem Druckbehälter entweicht. Der Unterschied ist nur der, daß hier das Volumen des Behälters (das Laufinnere) in bezug auf die Größe der Ausströmöffnung (Mündungsquerschnitt) so klein ist, daß sich der Innendruck sehr schnell ändert. Abb. 92 gibt die Strömung vor einer Gewehrmündung wieder, nachdem das Geschöß etwa 1 m geflogen ist. Wir erkennen im Prinzip die gleichen Verdichtungsstöße, wie sie schon vor Austritt des Geschosses in Abb. 91 vorhanden sind.

Auch bei der Detonation oder beim Eindringen eines Geschosses im Ziel gibt es manche Probleme, bei denen mit Vorteil die Schlierenverfahren eingesetzt werden können.

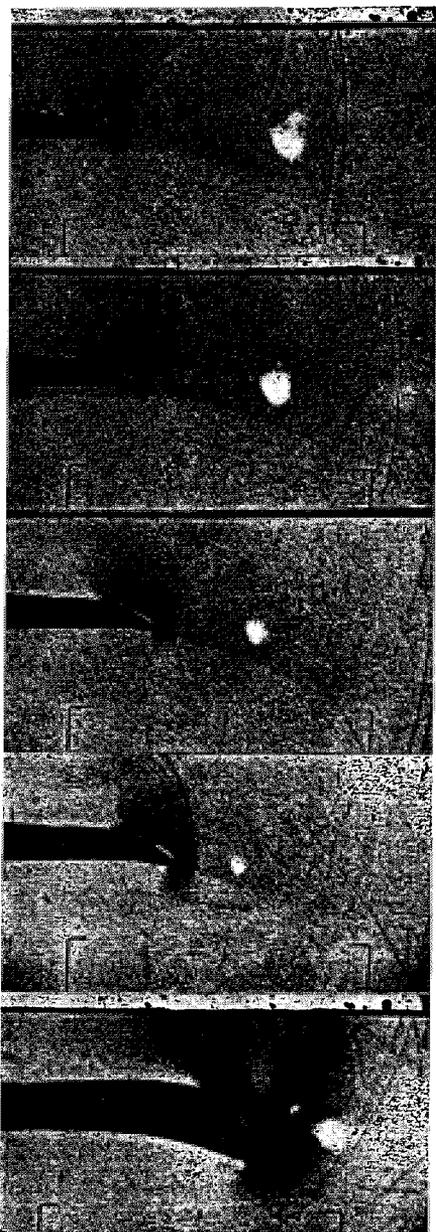


Abb. 93. Bildfolge vom Einschuß in einen Wasserbehälter. Die Lichtablenkung durch den vom Geschöß gebildeten Hohlraum ist so groß, daß dieser vollkommen schwarz erscheint. Die vor dem Geschöß herlaufende Schallwelle ist auf den ersten Bildern zu erkennen, ferner sieht man Störwellen, die vom Geschößboden erzeugt werden.

Allein schon die Untersuchung der Detonation eines Sprengstoffes gehört mit in den Aufgabenbereich der „Endballistik“. Hierüber soll im Abschnitt 28 Näheres mitgeteilt werden.

Beim Eindringen von Geschossen in durchsichtige feste oder flüssige Medien entstehen Wellen, die dem Geschöß vorauslaufen; denn fast immer ist in diesem Falle die Geschößgeschwindigkeit kleiner als die Schallgeschwindigkeit des betreffenden Mediums. Beim Eindringen in Wasser und andere Flüssigkeiten wird außerdem vom Geschöß ein Hohlraum gebildet, der das Licht praktisch nicht hindurchläßt (Abb. 93).

Bei der funkenkinematographischen Untersuchung von Panzerplattenbeschüssen wurden von H. SCHARDIN und W. STRUTH unter gewissen Voraussetzungen Ultraschallwellen zu beiden Seiten der Platte gefunden<sup>1</sup>, die aus einer vom Auftreffpunkt des Geschosses im Eisen ausgehenden Kugelwelle entstanden sind. Diese wird an den beiden Begrenzungsflächen der Platte hin- und herreflektiert und gibt ihre Energie teilweise an die Luft ab.

Aus derartigen Aufnahmen lassen sich manche wertvollen Schlüsse ziehen.

**26. Anwendungen in der Strömungsforschung.** Eine unmittelbare Sichtbarmachung von Strömungsvorgängen bei kleinen

<sup>1</sup> Z. techn. Physik 18, 447 (1937).

Geschwindigkeiten (bis zu etwa 100 m/s in Luft) mit Hilfe der Schlierenverfahren ist nicht möglich, da die auftretenden Dichteänderungen nicht ausreichend sind, um eine nachweisbare Lichtablenkung hervorzurufen (vgl. S. 375). Man verwendet in diesen Fällen mit Vorteil Rauchwindkanäle, bei denen die Sichtbarmachung der Stromfäden mit Hilfe von Rauch, Öldampf oder bei Flüssigkeiten von Farbstofflösungen erfolgt. Es kommt hierbei darauf an, daß das zugesetzte Medium die Bewegungen der ungestörten Strömung fehlerfrei mitmacht. Das wäre der Fall, wenn dieses dieselbe Dichte und dieselbe Zähigkeit wie das strömende Medium hätte. Bei der Beimischung von festen Teilchen insbesondere zu Gasen ist diese Bedingung nicht immer genügend genau einzuhalten: Man könnte nun daran denken, dem Gas ein zweites Gas bzw. der Flüssigkeit eine zweite Flüssigkeit beizumischen, und dieses zweite Medium so auszuwählen, daß es genau gleiche Dichte und gleiche kinematische Zähigkeit aufweist, aber einen anderen Brechungsindex als das strömende Medium besitzt. In diesem Falle ließen sich dann die Stromlinien mit Hilfe der Schlierenmethode sichtbar machen, ohne daß irgendeine Störung des Strömungsvorganges eintreten könnte. Für Strömungsvorgänge in Luft ist zu diesem Zweck Azethylen vorgeschlagen

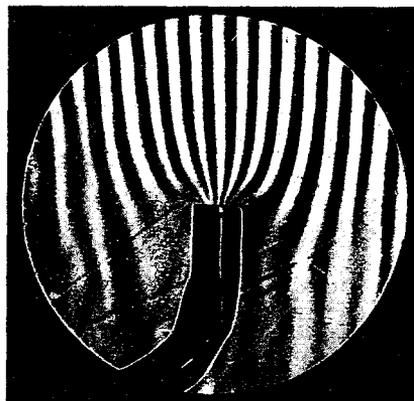


Abb. 94. Sichtbarmachung von Luftstromlinien mit Hilfe elektrischer Heizdrähte (H. SCHARDIN und J. POHL.) Aus einem Windkanal, in welchem eine nach unten gerichtete Strömung von 1,5 m/s herrschte, wurde mit Hilfe eines Preßluftinjektors Luft abgesaugt.

worden. Praktisch ist jedoch auch in mehreren Fällen Äther, Kohlensäure oder erwärmte Luft verwendet worden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung zweier Gase, wenn es sich darum handelt, zu untersuchen, wie sich Gasströmungen, die verschiedenen Ruhezuständen entsprechen, gegenseitig beeinflussen. So haben u. a. F. KRÜGER und H. CASPER (111) die Wirbelbildung bei Schneidentönen untersucht, indem sie Kohlensäure aus einem Spalt gegen einen Keil strömen ließen (s. S. 407).

Sollen die Stromlinien in einer einheitlichen Strömung sichtbar gemacht werden, so muß man wie bei einem Rauchwindkanal einzelne Fäden des Mediums mit geändertem Brechungsindex einströmen lassen. Bereits 1896 hat L. MACH einen derartigen Windkanal gebaut (15). Er arbeitete mit Luft, die durch einen Brenner unregelmäßig erwärmt wurde. H. SCHARDIN und J. POHL bauten einen Windkanal, in dem das Anwärmen der Luft durch dünne elektrische Heizdrähte in einem regelmäßigen Abstand unmittelbar vor dem zu untersuchenden Objekt geschah. Abb. 94 gibt eine mit diesem Kanal erhaltene Aufnahme

wieder. Es handelt sich um Stromlinien in einer nach unten gerichteten Strömung von 1,5 m/s. Aus dem Luftstrom wurde nun mit Hilfe eines Preßluftinjektors Luft abgesaugt (abgesaugte Menge 300 l/min). Man sieht das Hineinlaufen der Stromlinien in das Ansaugrohr.



Abb. 95. Sichtbarmachung von Luftstromlinien mit Hilfe elektrischer Funken (TOWNEND), die periodisch springen. Schlierenblende parallel zu den Stromlinien.

verwendet zur geringen Aufheizung eines Stromfadens nicht einen elektrisch geheizten Draht, sondern eine Funkenstrecke zwischen Platin-

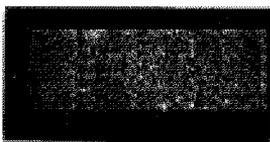


Abb. 96. Wie Abb. 95. Schlierenblende senkrecht zu den Stromlinien.

elektroden. Beim Überspringen eines Funkens wird eine Warmluftschliere erzeugt, die einen bestimmten Punkt innerhalb des strömenden Mediums festlegt. Wenn die Funken einige Zeit überspringen, werden die Elektroden warm, so daß dadurch gleichzeitig ein Warmluftfaden gezogen wird. Bildet man die Strömung mit Hilfe einer Schlierenanordnung ab, bei der die

Richtung der Schlierenblendenkante mit der des Stromfadens übereinstimmt, so erhält man im Schlierenbild Stromfäden, die verdickte Stellen (Knoten) enthalten; bei einer um  $90^\circ$  verdrehten Stellung der Schlierenblende sieht man nur die Stellen des Funkenüberschlags (vgl. Abb. 95 und 96). Wenn nun die Funken in einem konstanten Zeitabstand springen, läßt sich bei stationären Strömungen die Strömungsgeschwindigkeit aus dem Abstand der Knoten aus einer einzigen Aufnahme ermitteln. Wählt man als Lichtquelle gleichfalls einen Funken, der synchron mit den Funken in der Strömung gesteuert wird, so erhält man auf der Mattscheibe ein stationäres Bild der Strömung, und eine geringe Frequenzdifferenz der Funken gestattet eine beliebig verlangsamte Wiedergabe des Strömungsablaufs.

Abb. 97. In ruhende Atmosphäre einströmender Luftstrahl. Sichtbarmachung der Luftstromlinien nach TOWNEND. Die Aufnahmefrequenz war gleich der Frequenz, mit der sich die Wirbelringe an den Strahlengrenzen ablösen, daher liefert die Bildreihe einen scheinbar stationären Vorgang. (Vgl. auch Abb. 91.)

Instationäre Vorgänge können in gleicher Weise untersucht werden, wenn man sie mit Hilfe einer Zeitlupe genügend hoher Bildfrequenz

Ist in einem Gebiet der Strömungsvorgang turbulent, so würden bei der stationären Betrachtung die Knoten nicht zu sehen sein. Das Verfahren ist also sehr geeignet zur Untersuchung des Übergangs von der laminaren zur turbulenten Strömung.

zeitlich auflöst (Abb. 97). Außerdem ist folgender einfachere Weg möglich: Die Schlierenanordnung wird auf Dunkelfeld eingestellt, d. h. nur die Knoten erscheinen hell auf dunklem Grunde. Es lassen sich dann für die zu einem bestimmten Zeitpunkt entstandenen Knoten die zeitlich folgenden Lagen auf einer einzigen Platte fixieren. Man braucht nur eine passende Folge der Beleuchtungsfunken zu wählen.

Ist — wie wir gesehen haben — die Anwendung der Schlierenverfahren bei Unterschallgeschwindigkeit zwar unter Umständen durchaus sehr zweckmäßig, so ist sie hier jedoch keineswegs üblich. Anders liegt es bei Überschallgeschwindigkeit. Für diese stellen die Schlierenverfahren das Hauptuntersuchungsmittel dar. Bereits der Bau einer Überschalldüse — des wesentlichsten Teiles eines Überschallkanals — kann ohne



Abb. 98. Ausströmen von Luft mit Überschallgeschwindigkeit aus einer sich erweiternden Düse. Die MACHschen Linien beginnen hinter dem engsten Querschnitt.

die laufende Nachprüfung im Schlierenbild gar nicht erfolgen. Von einem guten Überschallkanal ist nämlich zu verlangen, daß er einen störungsfreien Freistrahlf liefert. Die zur Verwendung gelangenden Düsen werden zunächst berechnet und dann geprüft, indem man die Wandungen mit Rillen versieht, von denen Störungen ausgehen, die entsprechend der Kopfwelle eines Geschosses (vgl. S. 392) eine Einhüllende haben. Man bezeichnet sie in diesem Falle als „MACHsche Linien“. Ihre Neigung gegen die Strömungsrichtung ist der „MACHsche Winkel“. Für ihn gilt entsprechend Gl. (87) die Beziehung

$$\sin \alpha = \frac{a}{v},$$

wo  $a$  die jeweilige Schallgeschwindigkeit,  $v$  die Strömungsgeschwindigkeit an der betreffenden Stelle bedeutet.

$\alpha$  kann genau wie Druck, Temperatur, Dichte, Strömungsgeschwindigkeit als Zustandsgröße angesehen werden. Unmittelbar an der Wand kann  $\alpha$  direkt der Schlierenaufnahme entnommen werden, da dort die Strömungsrichtung bekannt ist (vorausgesetzt, daß keine Strahlablösung stattfindet). Im Innern der Strömung läßt sich  $\alpha$  für alle diejenigen Punkte angeben, an denen sich zwei MACHsche Linien kreuzen, die von den gegenüberliegenden Seiten herrühren. Ihr Schnittwinkel ist gleich  $2\alpha$ . Bei zwei sich schneidenden MACHschen Linien ist damit zugleich die Strömungsrichtung gegeben (s. Abb. 98).

Bei der Untersuchung der Umströmung eines Profils mit Überschallgeschwindigkeit sind die Schlierenverfahren deshalb so geeignet, weil in

der Strömung endliche Dichteunterschiede auftreten und die Dichteänderung für die Lichtablenkung in der Schlierenanordnung in erster Linie verantwortlich ist. Außerdem hat man es bei Überschallströmungen mit Verdichtungsstößen zu tun. In diesen springt die Dichte praktisch un stetig auf einen etwas höheren Wert, so daß in der Stoßfront der Dichtegradient außerordentlich hohe Werte annimmt. Da nun die Lichtablenkung auf Grund von Gl. (41) von  $\text{grad } n$  abhängt und  $n$  mit  $\rho$  wieder nach (59) verknüpft ist, wird man Stoßfronten daher sehr gut

sichtbar machen können, auch wenn die absolute Dichteänderung selbst nur gering ist.

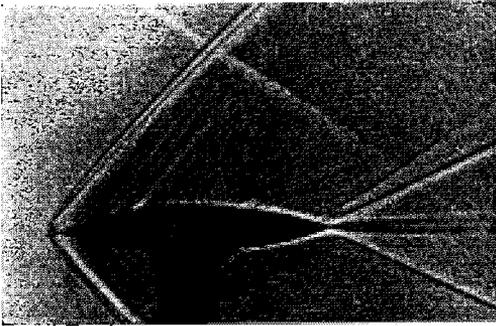


Abb. 99. Ebene Überschallströmung um eine Strebe. Die schiefen Verdichtungsstöße vorne und hinten entsprechen der Kopf- und Schwanzzelle eines fliegenden Geschosses.

Bei der Diskussion des Schlierenbildes einer Überschallströmung muß man auf die Orientierung der Schlierenblende achten und bedenken, daß die Richtung und die Größe der Lichtablenkung vom gesamten Verlauf des  $\text{grad } n$  längs des Lichtstrahles sowie von der äußeren Form

der Begrenzung des Vorganges abhängen. So einfach, wie man es manchmal in gasdynamischen Abhandlungen liest, daß z. B. Verdunkelung des Schlierenbildes ein Druckgebiet und Aufhellung ein Verdünnungsgebiet darstellt, ist es meist nicht.

Bei richtiger Diskussion — wie sie sich aus den in Teil II dieses Aufsatzes gebrachten Unterlagen ergibt — läßt sich jedoch sehr viel aus dem Schlierenbild einer Überschallströmung entnehmen. Unter Umständen wird in manchen Fällen auch eine quantitative Auswertung möglich sein.

Einige praktische Beispiele zeigen die Abb. 98—100.

Für die in Abb. 98 dargestellte Überschalldüse mit rechteckigem Querschnitt hat man sich links den Druckkessel vorzustellen, von dem aus das Gas durch die Düse strömt. Praktisch ist dieser Druckkessel allerdings meist die freie Atmosphäre; es erfolgt dann eine Einströmung in einen Vakuumkessel. Man erkennt in der Abb. 98 gut, daß erst nach dem engsten Querschnitt Überschallströmung vorhanden ist, da hier erst die MACHschen Linien beginnen. Ihr Neigungswinkel ist zunächst groß und wird dann kleiner, d. h. die Strömungsgeschwindigkeit nimmt mit der Zunahme des Düsenquerschnittes zu — eine Tatsache, die nur bei Überschallgeschwindigkeit auftreten kann. Ferner entnimmt man der Abb. 98, daß die obere und untere Begrenzung des Düsenendes sich nur innerhalb des MACHschen Winkels auswirken. Je nach dem

Druck hinter der Düse erfolgt um die Düsenenden eine Expansion oder es geht von ihnen ein schiefer Verdichtungsstoß aus; bei zu hohem Gegen-  
druck wandert ein gerader Verdichtungsstoß in die Düse hinein.

Die Expansion verläuft adiabatisch, sie ist für den ebenen Fall von TH. MEYER (37) exakt berechnet worden.

Der schiefe Verdichtungsstoß läßt sich als ein normaler gerader darstellen, wenn man diesen von einem System aus betrachtet, das sich parallel zu dessen Front bewegt.

Mit Hilfe der Expansionsströmung und des schiefen Verdichtungsstoßes hat TH. MEYER die Vorgänge an einer LAVAL-Düse berechnet. Die Richtigkeit seiner Betrachtungen ist von MAGIN (36) an Hand von Schlierenaufnahmen bewiesen worden.

Abb. 99 zeigt die Umströmung eines ebenen Profils. Wäre die Haltevorrichtung nicht zu sehen, so könnte man glauben, es mit einem fliegenden Geschoß zu tun zu haben. Man erkennt Kopf- und Schwanzwelle, beides schiefe Verdichtungsstöße. Längs des Profils sind zahlreiche MACHsche Linien erkennbar; sie laufen auseinander, d. h. die gesamte Strömung zwischen Kopf- und Schwanzwelle ist eine Expansionsströmung.

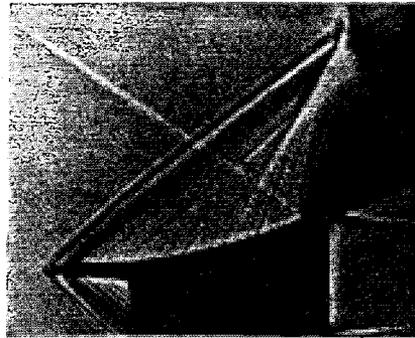


Abb. 100. Schlierenaufnahme einer Verdichtungsströmung. Bildung eines Verdichtungsstoßes beim Zusammentreffen von MACHschen Linien.

Eine Kompressionsströmung ist in Abb. 100 dargestellt. Die Oberseite des ebenen Profils ist konkav. Die Folge davon ist ein Zusammenlaufen der MACHschen Linien. Eine Überschneidung derselben ist jedoch physikalisch unmöglich; denn das würde bedeuten, daß zur gleichen Zeit an einem bestimmten Ort ein mehrfacher Druck vorhanden ist. Man entnimmt der Abb. 100, daß die Natur diese Schwierigkeit durch das Auftreten eines neuen Verdichtungsstoßes löst.

Lassen sich so die ebenen Überschallströmungen noch recht gut verstehen und zum großen Teil auch quantitativ berechnen, so bereiten die räumlichen Probleme erheblich größere Schwierigkeiten. Zwar führen auch hier graphische Methoden teilweise zum Ziel, allein — die Richtigkeit der Berechnungen muß meist durch unmittelbare Schlierenaufnahmen erst erwiesen werden.

**27. Die Entstehung und Ausbreitung von Wellen.** Wenn sich auch Wellenausbreitungsvorgänge in Flüssigkeiten oder Gasen von hydrodynamischen Vorgängen prinzipiell nicht unterscheiden — ist doch die gesamte Akustik in den hydrodynamischen Grundgleichungen mit enthalten —, so ist doch die Art der Problemstellung wesentlich voneinander

verschieden. Insbesondere handelt es sich bei der Entstehung und Ausbreitung von Wellen um instationäre Vorgänge, während die Hydrodynamik sich in der Hauptsache mit stationären Erscheinungen beschäftigt.

Ein Problem, das in mehreren Arbeiten (F. H. TUFTS 1902, R. WACHSMUTH 1904, F. KRÜGER und H. CASPER 1936) behandelt und für das auch die Schlierenverfahren mit Erfolg eingesetzt worden sind, ist die Entstehung der Hieb-, Spalt- und Schneidentöne. Diese läßt sich auf die Wirbelbildung hinter einem Stab bzw. beim Durchströmen eines Spaltes zurückführen. Die Gesetzmäßigkeiten einer Wirbelstraße sind zuerst rein experimentell (im Prinzip auch vermittels eines Schlierenverfahrens) von H. BÉNARD 1908 untersucht und später (1912) von TH. V. KÁRMÁN theoretisch behandelt worden.

F. KRÜGER setzt nun die Frequenz dieser Wirbelablösung gleich der Frequenz des dabei entstehenden Tones. Es muß sich dann eine Abhängigkeit der Tonhöhe von der Strömungsgeschwindigkeit und der Spaltbreite entsprechend den Gesetzen der Wirbelstraße erweisen.

Und zwar muß sein 1.

$$(89) \quad \frac{ND}{U} = \text{const},$$

wo  $N$  die Tonhöhe,  $D$  der Durchmesser des Stabes (bei Hiebtönen) bzw. die Stärke des Spaltes (bei Spalttönen),  $U$  die Strömungsgeschwindigkeit der Luft.

2. Die Konstante muß zahlenmäßig übereinstimmen mit den sich rein hydrodynamisch ergebenden Werten.

Bei Schneidentönen wird die Tonhöhe durch den Abstand  $f$  der Schneide vom Spalt in der Weise beeinflusst, daß mit zunehmendem Abstand die Tonhöhe bis zu einem bestimmten Wert sinkt, dann plötzlich um etwa eine Oktave hinaufspringt, um dann wieder abzunehmen. Auch diese Erscheinung läßt sich mit Hilfe der Wirbeltheorie erklären, wenn man eine gegenseitige Kopplung des Wirbelabstandes mit dem Schneidenabstand annimmt. Beim kleinsten Schneidenabstand entspricht dieser der Entfernung zwischen zwei Wirbeln; nach dem ersten Frequenzsprung, der etwa bei  $f$  gleich dem doppelten Betrag des Wirbelabstandes bei freier Strömung erfolgt, wird der Wirbelabstand gleich dem halben Schneidenabstand; nach dem nächsten Frequenzsprung gehen entsprechend drei Wirbelabstände auf den Schneidenabstand.

Daß diese Theorie den Tatsachen entspricht, läßt sich nun mit Hilfe der Schlierenmethode nachprüfen. Von WACHSMUTH ist zur Sichtbarmachung der Ausströmung von Luft aus einer Pfeife Ätherdampf zu Hilfe genommen worden. F. KRÜGER und H. CASPER ließen Kohlensäure durch den Spalt strömen; dabei waren die Wirbelablösungen gut zu sehen. Die zeitliche Auflösung erfolgte mit Hilfe einer Zeitlupe.

Abb. 101 zeigt die Bildung eines Wirbels auf der linken Seite der Schneide. In Abb. 102 ist der Wirbelabstand gleich dem halben, in Abb. 103 gleich einem Drittel Schneidenabstand. Zur Anwendung gelangte das TOEPLERSche Verfahren

in der Form, daß das Bild einer kreisförmigen Lichtquelle *L* (Lochblende 4 mm Durchmesser) durch eine runde Schlierenblende gerade vollständig abgeblendet wurde. Man sieht daher in den Abb. 101—103 auf dunklem Grunde die Lichtablenkungen in jeder Richtung als Aufhellung. Da in der Mitte des Strahles keine Ablenkung stattfindet, erscheint hier ein schwarzer Streifen, so daß es aussieht, als ob der Strahl gespalten wäre. Das darf nicht zu falschen Schlußfolgerungen führen. Bei Ablendung mit einer geraden Kante parallel zum Verlauf des Strahles wäre die eine Seite heller, die andere dunkler als der Untergrund. Da es in dem vorliegenden Falle darauf ankommt, Wirbelablösungen nachzuweisen, wäre auch die Verwendung einer geraden

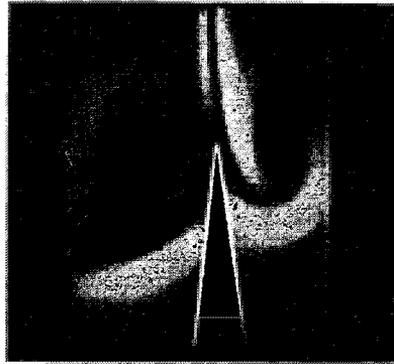


Abb. 101. Zur Entstehung eines Schneidentones. Die Sichtbarmachung der Strömung erfolgt unter Verwendung von Kohlensäure. Bildung eines Wirbels auf der linken Seite der Schneide.

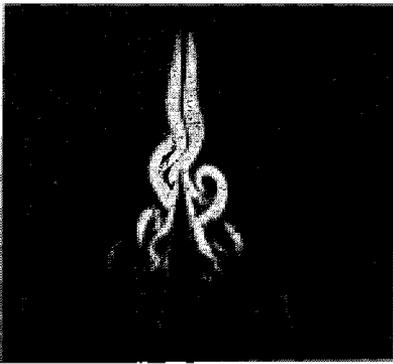


Abb. 102. Wie Abb. 101. Wirbelabstand gleich dem halben Schneidenabstand.

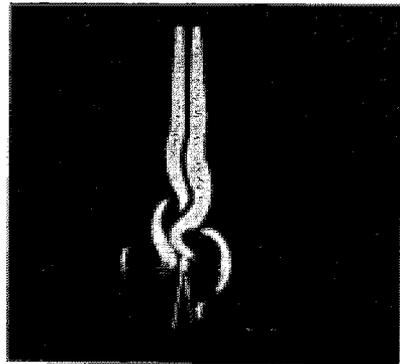


Abb. 103. Wie Abb. 101. Wirbelabstand gleich einem Drittel Schneidenabstand.

Schlierenblende, die senkrecht zum Verlauf des Strahles liegt, sehr zweckmäßig; denn dann würde der stationäre, geradlinig verlaufende Strahl überhaupt nicht, sondern nur die Abweichungen von diesem Verlauf, d. h. also die seitlichen Schwankungen und Wirbelablösungen zu sehen sein. Vom Verfasser ist in ähnlichen Fällen eine gleichzeitige Aufnahme der Lichtablenkung in zwei zueinander senkrechten Richtungen durchgeführt worden<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> VDI-Forsch.-Heft 367, S. 22.

Um Schallwellen normaler Frequenz und Lautstärke sichtbar zu machen, dazu reicht die Empfindlichkeit der Schlierenverfahren im allgemeinen nicht aus. Die durch ein Schallfeld hervorgerufene Ablenkung des Lichtes wächst aber proportional  $\nu^2 \cdot A$  ( $\nu$  = Frequenz,  $A$  Amplitude der stofflichen Bewegung in der Schallwelle)<sup>1</sup>, so daß bei genügend hoher Frequenz sowie ausreichender Amplitude die Sichtbarmachung einwandfrei möglich sein müßte. Nun ist aber die maximale Amplitude,

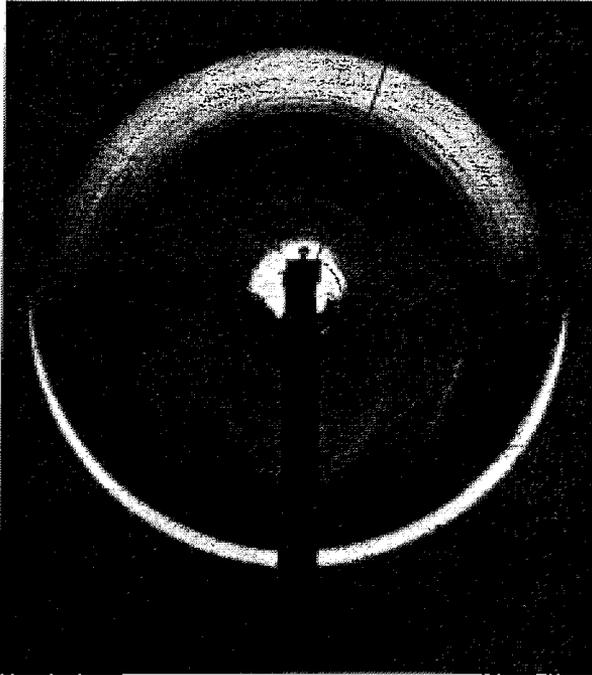


Abb. 104. Funkenknallwelle in Luft. Schlierenblende (TOEPLERSche Anordnung) horizontal.

die praktisch erreicht werden kann, nicht unabhängig von der Frequenz, sondern man kann annehmen, daß  $A$  proportional  $1/\nu$  zu setzen ist. Damit würde dann die Lichtablenkung mit der Frequenz  $\nu$  wachsen.

Zum Beispiel ist für  $\nu = 20000$  Hz und  $A = 5 \mu$  in Luft (praktisch erreichbar) bei einer durchstrahlten Schichtdicke von 5 cm

$$\varepsilon = 10^{-5},$$

ist also sichtbar zu machen (vgl. mit den Werten der Tabelle 2).

Auf jeden Fall erkennt man, daß Ultraschallwellen ohne Schwierigkeiten sichtbar zu machen sind, was auch 1930 von E. P. TAVIL durchgeführt worden ist (70). R. POHLMAN verwendet zur Sichtbarmachung der Schallwellen in Luft das BOASSche Koinzidenzverfahren (vgl. S. 317).

<sup>1</sup> VDI-Forsch.-Heft 367, S. 28.

Noch leichter ist die Sichtbarmachung von Knallwellen. Ihre Front besteht aus einem Verdichtungsstoß (vgl. S. 404). Die in ihr hervorgerufene Lichtablenkung ist so groß, daß durchaus kein empfindliches Schlierenverfahren notwendig ist und man auch mit Hilfe des reinen Schattenverfahrens gut brauchbare Aufnahmen erhält (Abb. 104). Wenn es sich darum handelt, die Ausbreitung von Schallwellen zu verfolgen, wird man also zweckmäßig mit Knallwellen experimentieren.

Von praktischer Bedeutung ist die Aufnahme eines Schallfeldes für die Raum- und Bauakustik. In das Modell

eines Raumes wird an den Ort der Schallquelle (Rednertribüne, Orchester u. dgl.) eine elektrische Funkenstrecke zur Erzeugung von Knallwellen gesetzt; diese werden an den einzelnen Gegenständen und Wänden des Raumes reflektiert. Das Aussehen der reflektierten Wellen kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt aufgenommen werden und Folgerungen über die Hörsamkeit an den verschiedenen Stellen des Raumes daraus gezogen werden. Untersuchungen dieser Art sind von SABINE und F. M. OSSWALD (116) durchgeführt worden.

In den Abb. 105 und 106 sind zwei Aufnahmen (nach dem Schattenverfahren) von OSSWALD wiedergegeben. Abb. 105 zeigt die Wirkung einer Wandfaltung auf die Schallausbreitung in einem Raum. Es wird hierdurch eine intensive Durchmischung der Schallwellen hinter der primären Wellenfront erreicht. Abb. 106 stellt ein Studienprofil für Kannelierung dar. Die Aufgabe desselben ist, schallzerstreuend zu wirken.

Auch physikalisch neue Erkenntnisse sind bei der Untersuchung der Ausbreitung von Knallwellen mit Hilfe der Schlierenverfahren zu

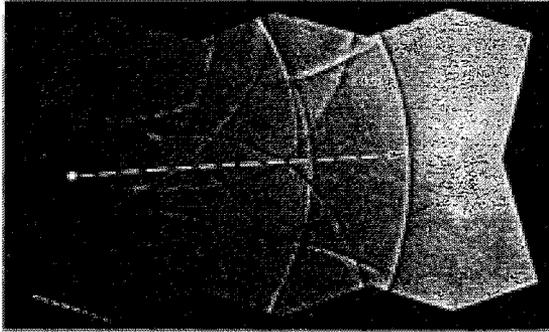


Abb. 105. Die Wirkung einer Faltung der Wandung eines Raumes auf die Schallausbreitung.

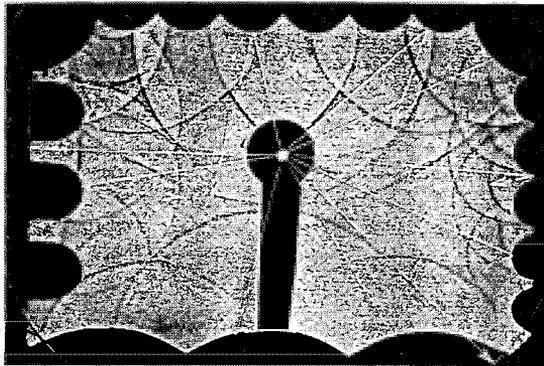


Abb. 106. Studienprofil für Kannelierung.

gewinnen. Man sollte meinen, die Ausbreitung von Wellen sei durch die klassische Wellentheorie so umfassend geklärt, daß nichts daran mehr physikalisch ungelöst wäre. Doch ist dem nicht so. Sehen wir zunächst von den Nichtlinearitäten ab, die bei intensiven Knallwellen auftreten, und betrachten den Grenzfall kleiner Amplituden, so bietet zwar die

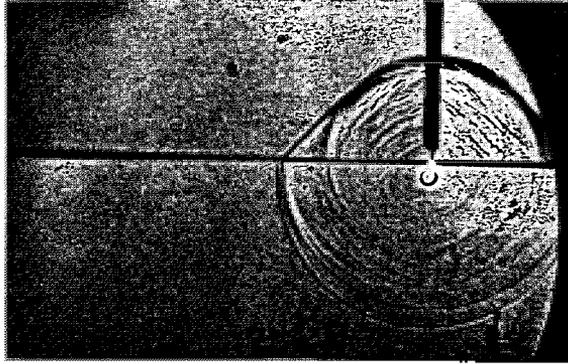


Abb. 107 a.

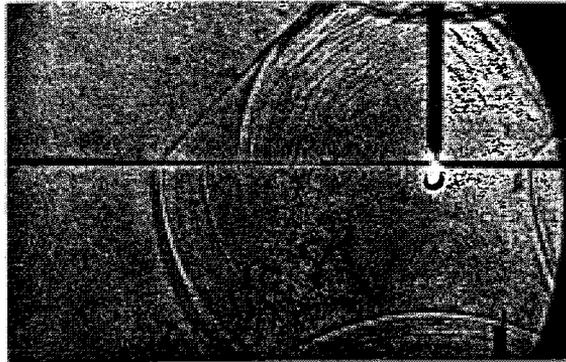


Abb. 107 b.

Abb. 107 a und b. Ausbreitung von Knallwellen an der Grenzschicht zweier Flüssigkeiten mit verschiedener Schallgeschwindigkeit.

Ausbreitung in einem Kontinuum keine Probleme, sobald aber Grenzflächen zweier verschiedener Medien vorhanden sind, treten Erscheinungen auf, die erst vor kurzem erkannt worden sind.

Es sei hierauf an Hand einiger von O. v. SCHMIDT im ballistischen Institut an der Luftkriegsakademie aufgenommenener Schlierenbilder eingegangen.

In Abb. 107 sehen wir eine Glasküvette, die zwei Flüssigkeiten übereinandergeschichtet enthält, und zwar unten NaCl-Lösung (Schallgeschwindigkeit 1600 m/s) und oben Xylol (Schallgeschwindigkeit 1175 m/s). In der Grenzschicht beider Flüssigkeiten wird nun eine Funkenknallwelle erzeugt. Diese muß sich daher gleichzeitig je mit

einer Halbkugel in den beiden Flüssigkeiten ausbreiten. Die Radien der beiden Halbkugeln müssen sich wie die Schallgeschwindigkeiten verhalten, d. h. oben muß zum Zeitpunkt der Aufnahme ein kleinerer

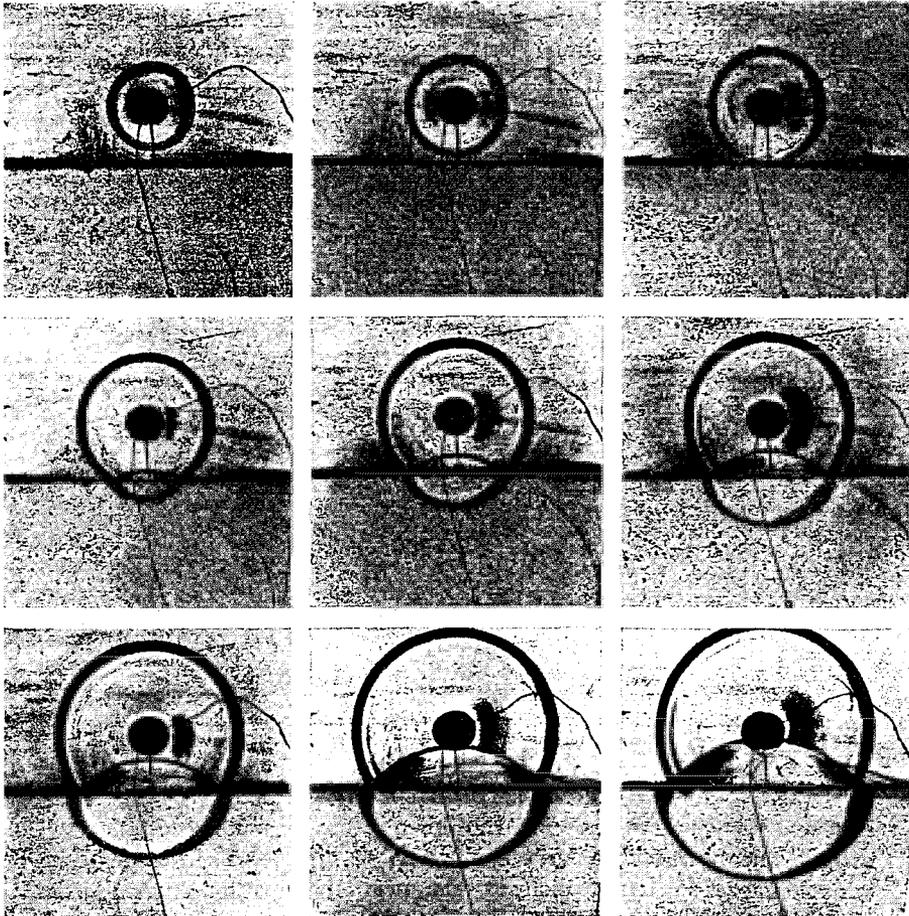


Abb. 108 a. Die Ausbreitung einer Kugelwelle an der Grenzschicht zweier Medien mit verschiedener Schallgeschwindigkeit (Tetrachlorkohlenstoff und Wasser). Das Wellenzentrum (in diesem Falle eine geringe Menge detonierenden Bleiazids) liegt nicht in der Grenzfläche.

Halbkreis als unten zu sehen sein. Die Abb. 107 zeigt nun zwar — wie erwartet — diese beiden Halbkreise, darüber hinaus sieht man aber, ausgehend vom Schnittpunkt des großen Kreises mit der Grenzschicht, eine geradlinige Wellenfront, die den kleinen Kreis tangiert. Diese Front stellt einen vollkommen neuartigen Wellenausbreitungsvorgang dar. Sie ist auch vorhanden, wenn der Knallfunke nicht in der Grenzschicht springt (Abb. 108), und zwar tangiert sie dann die an der Grenzfläche reflektierte Welle.

Nachdem man die Schlierenaufnahmen vor sich sieht, fällt eine Erklärung dieses neuartigen Vorganges nicht schwer: Die Kugelwelle im „schnelleren“ Medium (dieser Ausdruck sei für das Medium mit der höheren Schallgeschwindigkeit gestattet) läuft an der Grenzschicht mit Überschallgeschwindigkeit für das „langsamere“ Medium; daher werden — genau wie bei der Bildung der Kopfwelle eines fliegenden Geschosses

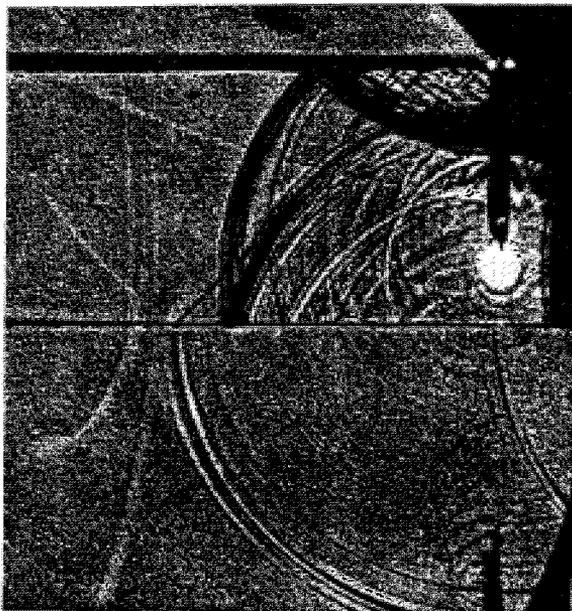


Abb. 108 b. Die Bildung der „v. SCHMIDTSCHEN“ Kopfwelle bei der Ausbreitung einer Kugelwelle an der Grenzfläche zweier Medien mit verschiedener Schallgeschwindigkeit (Xylol und Kochsalzlösung).

(s. S. 395) — die an der Grenzschicht im „langsameren“ Medium ausgelösten Elementarwellen eine Einhüllende haben und damit die neuartige Wellenfront bilden. Mißt man in Abb. 107 und 108 b den Kopfwellenwinkel nach, so ergibt sich in genauer Übereinstimmung mit der MACHSchen Beziehung (87)

$$(90) \quad \sin \alpha = \sin 47^\circ = \frac{a_1}{a_2} = \frac{1175}{1600},$$

wo  $a_1$  die Schallgeschwindigkeit des oberen und  $a_2$  die Schallgeschwindigkeit des unteren Mediums bedeuten.

Wenn wir diese Tatsache aber akustisch darstellen, so ergibt sich folgendes: Von der Schallquelle  $Q$  kann der Schall zu einem Punkt  $P$  im „langsameren“ Medium auf folgenden drei Wegen gelangen (Abb. 109):

1. Auf dem direkten Wege über die primäre Welle. Hierzu erforderliche Laufzeit

$$(91) \quad t_1 = \frac{PQ}{a_1}.$$

2. Auf dem Weg über die reflektierte Welle mit der Laufzeit

$$(92) \quad t_2 = \frac{QA + AP}{a_1} = \frac{PQ'}{a_1}.$$

3. Auf dem Weg über die Kopfwelle mit der Laufzeit

$$(93) \quad t_3 = \frac{QB}{a_1} + \frac{BC}{a_2} + \frac{CP}{a_1}.$$

Obleich dieser Weg der längste ist, erfordert er doch die kürzeste Zeit ( $t_3 < t_1 < t_2$ ), da die Strecke  $BC$  mit der höheren Geschwindigkeit  $a_2$  durchlaufen wird.

Diese Tatsache der drei verschiedenen Schallwege ist für die Akustik neu. Sie wurde zuerst in der Seismik festgestellt, als beim Sprengen an der Erdoberfläche Laufzeitmessungen durchgeführt wurden (MINTROP 1919). Dieses Phänomen ließ sich anfangs nicht erklären, bis O. v. SCHMIDT im Jahre 1928 die hier wiedergegebene Theorie aufstellte.

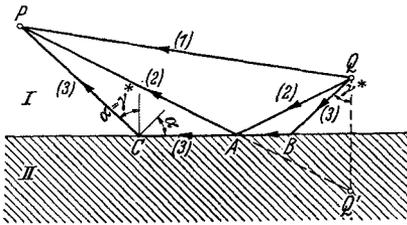


Abb. 109. Schallwege von Q nach P an der Grenze zweier Flüssigkeiten.

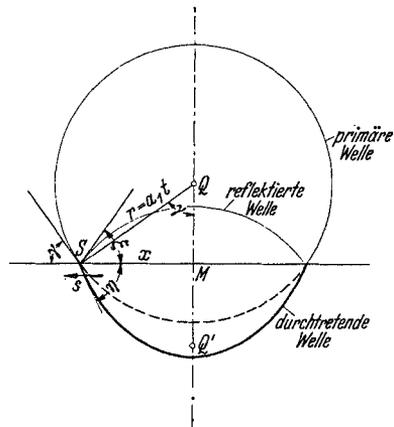


Abb. 110. Skizze zur Ausbreitung einer Kugelwelle an der Grenze zweier Flüssigkeiten.

Diese wurde in Physikerkreisen jedoch zunächst abgelehnt, obgleich in der Lagerstättenforschung laufend mit Hilfe des Weges 3 (s. Abb. 109) die Schallgeschwindigkeit in einer tieferliegenden Gesteinsschicht gemessen und damit die Bodenzusammensetzung ermittelt wurde. Dieses dem Physiker etwas ferner liegende Gebiet wurde eben nicht genügend beachtet. Erst die von O. v. SCHMIDT 1938 durchgeführten Schlierenaufnahmen bewiesen unwiderlegbar das Auftreten der Kopfwelle.

Die Aufnahme Abb. 108 sei noch etwas näher diskutiert. Wenn die primäre Knallwelle auf die Grenzfläche auftrifft, so bewegt sich der Schnittpunkt S der Wellenfront mit der Grenzfläche im Augenblick des Berührens mit unendlich großer Geschwindigkeit. Die „Schnittgeschwindigkeit“ nimmt dann ab. Und zwar ergibt sich (s. Abb. 110):

$$(94) \quad s = \frac{dx}{dt} = \frac{r}{x} \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{r}{\sqrt{r^2 - e^2}} \cdot a_1 = \frac{a_1}{\sin \gamma}.$$

(worin  $e = QM$ )

$s$  hat zunächst einen Wert, der für beide Medien Überschallgeschwindigkeit bedeutet. Man kann daher jetzt folgerichtig fragen, ob nicht der Schnittpunkt  $S$  in beiden Medien auch Kopfwellen nach sich zieht; *diese sind tatsächlich vorhanden, sie sind nämlich identisch mit der durchtretenden bzw. reflektierten Welle.*

*Beweis für die reflektierte Welle:*

Bezeichne  $\xi$  den Kopfwellenwinkel der von  $S$  gezogenen Kopfwelle im „langsamen“ Medium, so ist rein formal auf Grund der MACHSchen Beziehung (87):

$$(95) \quad \sin \xi = \frac{a_1}{s} = \frac{a_1}{a_1/\sin \gamma} = \sin \gamma, \quad \text{d. h. } \xi = \gamma.$$

$\gamma$  ist aber der Winkel, unter dem zu jedem Zeitpunkt die reflektierte Welle an der Grenzschicht ansetzt.

*Beweis für die durchtretende Welle:*

Sei  $\eta$  der von  $S$  gezogene Kopfwellenwinkel im „schnelleren“ Medium, so ist wieder rein formal nach (87)

$$(96) \quad \sin \eta = \frac{a_2}{s} = \frac{a_2}{a_1/\sin \gamma},$$

d. h.

$$(97) \quad \frac{\sin \gamma}{\sin \eta} = \frac{a_1}{a_2}.$$

Das ist aber nichts anderes als das SNELLIUSSche Brechungsgesetz, nach dem ja sowieso die durchtretende Welle berechnet wird.

*Wir können also das Prinzip der Kopfwellenbildung als ein übergeordnetes ansehen, das sowohl die Reflexion als auch die Brechung enthält, darüber hinaus aber auch noch den neuen „v. SCHMIDTSchen Strahl“ wiedergibt.*

Wenn  $s = a_2$  geworden ist, wird im „schnelleren“ Medium keine Kopfwelle mehr gezogen. Dann ist

$$s = \frac{a_1}{\sin \gamma^*} = a_2,$$

also

$$(98) \quad \sin \gamma^* = \frac{a_1}{a_2}.$$

In diesem Fall ist nach (97)  $\eta = 90^\circ$ , d. h.  $\gamma^*$  ist der Winkel der Totalreflexion. Die Wellenfront im „schnelleren“ Medium steht senkrecht auf der Grenzschicht, sie macht sich im weiteren Verlauf unabhängig von  $S$ , da sie mit der konstanten Geschwindigkeit  $a_2$  weiterläuft, während die Geschwindigkeit von  $S$  laufend bis zum Grenzwert  $s = a_1$  (für  $\gamma = 90^\circ$ ) abnimmt.

Die Wellenfront im „schnelleren“ Medium zieht nun wegen ihrer konstanten Geschwindigkeit im „langsamen“ Medium die geradlinig begrenzte Kopfwelle mit dem Kopfwellenwinkel  $\alpha$ ; es ist [vgl. Gl. (90)]

$$(99) \quad \sin \alpha = \frac{a_1}{a_2} = \sin \gamma^*,$$

d. h. der Kopfwellenwinkel ist identisch mit dem Winkel der Totalreflexion.

Alle diese Phasen sind der Schlierenaufnahme in Abb. 108 sehr anschaulich zu entnehmen.

Trotz der einleuchtenden Darstellung ist folgender Umstand physikalisch noch ungeklärt: Der unter dem Winkel der Totalreflexion in das „schnellere“ Medium eintretende Strahl sollte auf Grund der FRESNELSchen Gleichungen energielos sein. Wie die Schlierenaufnahmen beweisen, reicht die in der Grenzschicht vorhandene Energie aber voll aus, um laufend noch Energie in das „langsame“ Medium in Form der Kopfswelle abzugeben. Um diese Tatsache zu erklären, muß wohl ein transversaler Effekt, d. h. ein Energietransport in der Wellenfront in Richtung zur Grenzschicht angenommen werden, der in den FRESNELSchen Gleichungen keine Berücksichtigung findet. Außerdem ist aus der Optik her bekannt, daß man es durch Änderung der inneren Struktur einer Grenzschicht in der Hand hat, die Energieverteilung zwischen dem durchtretenden und dem reflektierten Licht in weiten Grenzen zu ändern (reflexvermindernde Schichten). Während nun den FRESNELSchen Gleichungen eine ideale Grenzfläche zugrunde liegt, treten solche in der Praxis niemals auf.

Die Abb. 107 und 108 geben die Vorgänge der Wellenausbreitung an der Grenzschicht zweier Flüssigkeiten wieder. Bei anderen Medien treten die gleichen Erscheinungen auch auf. So zeigt z. B. Abb. 111 die Wellenausbreitung an einer Grenzschicht Wasser-Plexiglas. Die in das Plexiglas übergehende Welle ist im Schlierenbild gut zu sehen. Auch diese zieht im Wasser wieder die „v. SCHMIDTSche“ Kopfswelle. Wäre der feste Körper (für Plexiglas) undurchsichtig, so könnte man natürlich die in ihm laufenden Wellen nicht sehen, das Auftreten der Kopfswellen im anderen Medium (hier Wasser) gibt uns nun jedoch die Möglichkeit, auch die Schallwellenausbreitung in undurchsichtigen Körpern zu untersuchen. Dieser Weg dürfte für die physikalische Technik von großer Bedeutung werden.

So zeigt Abb. 112 die Vorgänge in Stäben aus verschiedenem Material. Sie befinden sich in Wasser und werden durch die Funkenknallwelle angestoßen. Von den Stäben gehen nach beiden Seiten die von der Longitudinal-Schallwelle gezogenen Kopfswellen aus. Man erkennt aber noch weitere Wellen unter steilerem Winkel. Eine Nachprüfung ergibt, daß es sich hierbei um die Wirkung der Transversalwelle handelt. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Elastizitätsgrößen eines Werkstoffes zu bestimmen: Aus dem Kopfwellenwinkel der Longitudinal- und Transversalwelle ergeben sich die beiden Geschwindigkeiten, und daraus lassen sich die elastischen Größen berechnen.

Die genaue Struktur der von der Transversalwelle hervorgerufenen Schwingungsform im Wasser ist bisher noch ungeklärt.

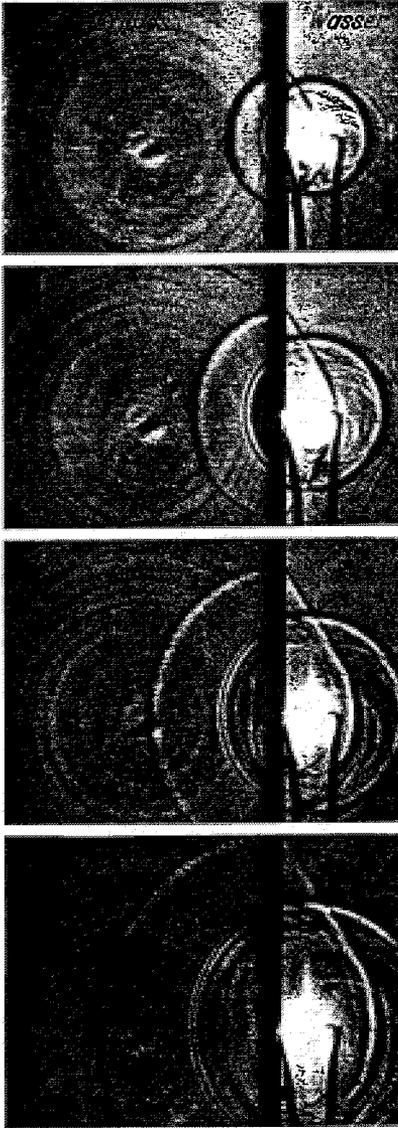


Abb. 111. Die Ausbreitung einer Kugelwelle an der Grenze Plexiglas—Wasser.

Abb. 112. Stäbe aus verschiedenem Material, die sich in Wasser befinden, werden durch eine Funkenknallwelle angestoßen. Die in den Stäben laufenden Longitudinal- und Transversalwellen ziehen im Wasser eine „v. SCHMIDTSCHE Kopfweile“.



Abb. 112.

Die Kopfwellentheorie ist unter Umständen geeignet, eine Reihe von Problemen auch auf anderen Gebieten einer Lösung näherzubringen. O. v. SCHMIDT glaubt insbesondere, die Zone des Schweigens bei der Schallausbreitung sowie den Kurzwellenumlauf um die Erde damit zu klären. Daß das Kopfwellenphänomen auch bei Oberflächenwellen auftritt, beweist das Farbenbild Abb. 113 (Tafel II). Es ist nach dem Gitterblendenverfahren aufgenommen und stellt die Form einer Wasseroberfläche dar, über die, von einem Punkt  $C$  (s. die schematische Skizze Abb. 114) ausgehend, Oberflächenwellen hinweglaufen.

Der verwendete Wassertrog hatte zwei verschiedene Wassertiefen: Die linke Hälfte war flacher als die rechte, so daß entsprechend die Laufgeschwindigkeit rechts größer sein muß, denn diese ist näherungsweise gegeben durch

$$(100) \quad c = \sqrt{g \cdot h}$$

( $h$  die Wassertiefe). Man mußte also auch in diesem Falle zwei Scharen von Halbkreisen ( $a_1, a_2 \dots$  und  $b_1, b_2 \dots$ , vgl. Abb. 114) erwarten, die an der Sprungstelle der Wassertiefe (in den Punkten  $S_1 \dots$  und  $T_1 \dots$ ) aufhören. Der Abb. 113 entnimmt man jedoch,

daß auch hier eine Kopfwelle ( $c_1, c_2 \dots$ ) gezogen wird, die vom Endpunkt des größeren Kreises ( $S_1 \dots$ ) ausgeht und in den kleineren Kreis einläuft. Daß die Aufnahme Abb. 113 nicht maßstäblich mit der in Abb. 114 entworfenen Skizze übereinstimmt, dürfte an der zusätzlichen Amplitudenabhängigkeit der Oberflächenwellengeschwindigkeit und an einer Störung durch Kapillarwellen liegen.

Die Abb. 113 mag gleichzeitig als ein Beispiel dafür dienen, daß sich die Schlierenverfahren auch zur Untersuchung der Ausbreitungsvorgänge bei Oberflächenwellen eignen. Zwar werden Modellversuche mit Oberflächenwellen in den Experimentalvorlesungen sehr oft durchgeführt (bekannt sind z. B. die Versuche nach R. W. POHL), quantitative Versuchsergebnisse, die sich gleichzeitig auf die Amplitude beziehen, liegen jedoch bisher nicht vor. Nach Ansicht des Verfassers scheinen die Schlierenverfahren überhaupt die einzig brauchbare Methode zu sein, um derartige Fragen experimentell in Angriff zu nehmen. In Frage käme höchstens noch eine stereophotogrammetrische Kinematographie.

Handelte es sich bisher um die Ausbreitung von Wellen mit geringer Amplitude, so bietet die Untersuchung der Wellen mit endlicher

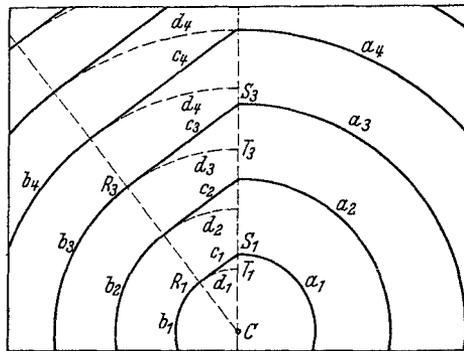


Abb. 114. Schematische Darstellung der Ausbreitung von Oberflächenwellen in einem Gefäß, das rechts eine größere Wassertiefe als links hat.

Amplitude ein den Anwendungen der Schlierenverfahren speziell vorbehaltenes Arbeitsgebiet. Da diese insbesondere bei Explosionsvorgängen von Bedeutung sind, soll im nächsten Abschnitt näher darauf eingegangen werden.

**28. Verbrennungs- und Detonationsvorgänge.** Verbrennungsvorgänge in Gasen sind mit erheblichen Dichteänderungen verbunden. Einmal weisen die Ausgangsprodukte der chemischen Umsetzung (z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, mit dem Stickstoff der Luft vermischt) eine voneinander abweichende Dichte sowie einen verschiedenen Brechungsindex auf, andere Werte für beide Größen haben ferner die Verbrennungsprodukte, sodann treten durch das Freiwerden der Verbrennungswärme erhebliche Temperaturunterschiede auf, die zu einer weiteren Dichteänderung Veranlassung geben. Es werden also zur Untersuchung der Verbrennungsvorgänge die Schlierenverfahren ein geeignetes Hilfsmittel sein.

*Stationäre Verbrennungerscheinungen* haben wir vor uns, wenn ein brennbares Gasgemisch aus einer Öffnung in die freie Luft strömt und die Ausströmgeschwindigkeit innerhalb zweier bestimmter Grenzen liegt. Ist die Ausströmgeschwindigkeit zu klein, schlägt die Flamme zurück, ist sie dagegen zu groß, wird letztere weggeblasen. Von A. GOUY<sup>1</sup> ist nun die Theorie aufgestellt worden, daß die Normalkomponente der Strömungsgeschwindigkeit in der Brennfläche gleich der Verbrennungsgeschwindigkeit ist. Man müßte also aus einer Aufnahme der Brennfläche die Verbrennungsgeschwindigkeit berechnen können. Hierbei ergeben sich jedoch Unstimmigkeiten, wenn man von der auf Grund einer einfachen photographischen Abbildung der leuchtenden Flamme gewonnenen Brennfläche ausgeht. A. N. VAN DE POLL und T. WESTERDIJK (139) haben nun den mit Hilfe des Eigenlichtes gewonnenen Verbrennungskegel mit dem aus einer Schlierenaufnahme ermittelten miteinander verglichen und haben festgestellt, daß die sichtbare Lumineszenzfläche nicht mit der hydrodynamischen (aus der Schlierenaufnahme sich ergebenden) Diskontinuitätsfläche übereinstimmt. Eines ihrer Beispiele sei in Abb. 115 wiedergegeben. Es handelt sich um eine Butan-Luftflamme mit Luftüberschuß, bei der also eine sekundäre Verbrennung fehlt. Das Brennrohr war genügend lang, so daß sich innerhalb desselben eine parabolische Geschwindigkeitsverteilung eingestellt hatte. Abb. 115 a zeigt nun die optische, Abb. 115 b die hydrodynamische Brennfläche. Bei der optischen ist die Basis des Kegels breiter als der Brennermund, die Spitze des Kegels abgerundet. (Beides ist bei dem Schlierenkegel nicht der Fall.) Da diese Erscheinungen im Widerspruch zur GOUYschen Theorie stehen, ergibt sich also, daß die Schlierenaufnahme ein brauchbareres Bild der Verbrennungsfront liefert als das optische Bild.

<sup>1</sup> Gouy, A.: Ann. Chim. Physique **87**, 29 (1879).

VAN DE POLL und WESTERDIJK weisen ferner auf einen weiteren Vorteil der Anwendung der Schlierenverfahren hin: Die Helligkeit der Flamme ist so gering, daß zu ihrer photographischen Aufnahme Belichtungszeiten in der Größenordnung von 1 s notwendig sind. Bei Schlierenaufnahmen kommt man jedoch bei Verwendung einer Kohlen- oder

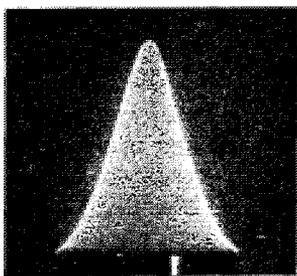


Abb. 115 a.

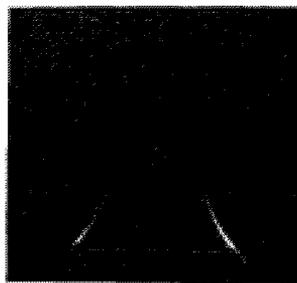


Abb. 115 b.

Abb. 115 a und b. Butan-Luftflamme mit Luftüberschuß. a Optische Brennfläche, b Hydrodynamische Brennfläche (Schlierenbild).

Wolframbogenlampe mit Belichtungszeiten von  $\frac{1}{100}$  bis zu  $\frac{1}{1000}$  s aus. Bei Verwendung eines elektrischen Funkens als Lichtquelle liegt die Belichtungsdauer sogar nur bei  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  s. Alle instationären Erscheinungen in der Flammenfront lassen sich daher unmittelbar gar nicht aufnehmen, während dieses mit Hilfe der Schlierenverfahren ohne weiteres möglich ist.

Ein Beispiel einer instationären Flammenfront zeigt Abb. 116. Die Aufnahme des optischen Bildes würde in diesem Falle ein vollkommen unscharfes Ergebnis liefern.

Die Verbrennungsgeschwindigkeit ist keine Konstante, sie hängt von den jeweiligen Zustandsdaten ab. Daher kann es vorkommen, daß bei dem Verbrennen eines Gemisches in einem abgeschlossenen Behälter, in dem der Druck und die Temperatur (durch adiabatische Kompression) des noch unverbrannten Teils durch die Ausdehnung des bereits umgesetzten Bestandteiles ansteigen, die Verbrennungsgeschwindigkeit plötzlich hohe Werte annimmt und zu extremen lokalen Druckspitzen Veranlassung gibt. Bei bestimmten Gasgemischen kann die Steigerung der Verbrennungsgeschwindigkeit bis zur Detonation führen. Die Kenntnis dieser Vorgänge ist von großer Bedeutung, wenn man z. B. den Ablauf der Verbrennung in einem Explosionsmotor verstehen will. Die Schlierenverfahren sind auch zur Klärung dieser Fragen geeignet, da sie nicht, wie z. B. eine Sonde, den Vorgang selbst beeinflussen. Allerdings bereitet es auch erhebliche Schwierigkeiten, Schlierenaufnahmen von den

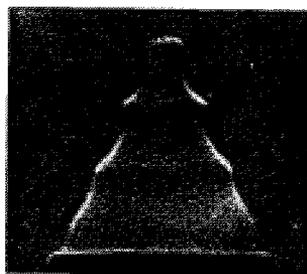


Abb. 116. Butan-Luftflamme mit instationärer Flammenfront.

Vorgängen im Zylinder eines laufenden Motors zu erhalten. Dies ist von K. SCHEFFLER (104) versucht worden. Einige Aufnahmen der Verbrennung in einer Bombe sind von W. LINDNER durchgeführt (69 u. 80).

Aufschlußreicher ist es jedoch, wenn man zunächst möglichst einfache Verhältnisse schafft. Im folgenden seien einige Aufnahmen von

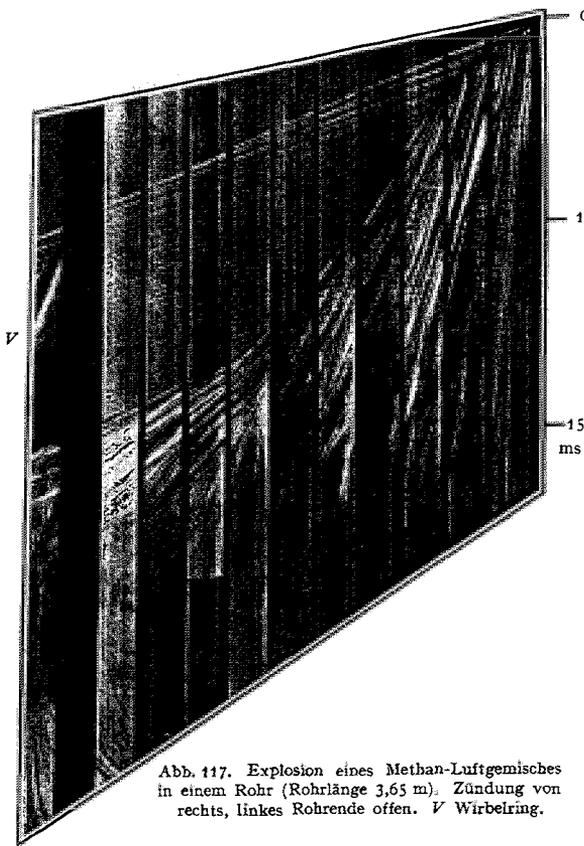


Abb. 117. Explosion eines Methan-Luftgemisches in einem Rohr (Rohrlänge 3,65 m). Zündung von rechts, linkes Rohrende offen. *V* Wirbelring.

PAYMAN und SHEPHERD wiedergegeben, die ein verhältnismäßig klares Bild liefern (125).

PAYMAN und SHEPHERD untersuchen den Ablauf einer Explosion in einem 3,65 m langen Rohr (Durchmesser 30,5 cm). Das Rohr ist mit Schlitzen versehen und in 10 einzelne Felder aufgeteilt, die — jedes für sich — in einer TOEPLERSchen Schlierenanordnung als Objekt dienen. Da nun der zeitliche Ablauf interessiert, wird die Aufnahme hinter einem Schlitz auf einem rotierenden Film gemacht. Dadurch erhält man von den Druck- und Verbrennungsfronten unmittelbar Zeit-Wegkurven. Abb. 117 gibt die Explosion eines

Methan-Luftgemisches (9,1% Methan) wieder. Die Zündung erfolgt durch ein mit Knallgas gefülltes Rohr (125 cm lang, 2,5 cm Durchmesser), das sich am rechten Ende des großen Verbrennungsrohres befindet. Ein elektrischer Funke leitet den Vorgang ein — die 10 verschiedenen Bildstreifen für die einzelnen Felder des Rohres sowie ein Streifen für den Außenraum sind in Abb. 117 passend aneinandergesetzt. Man sieht von rechts her eine Knallwelle und die Verbrennungsfront das Rohr durchlaufen. Die Geschwindigkeit der Knallwellen beträgt 360 m/s und ist konstant. Beim Austritt in die freie Atmosphäre bildet sich in gleicher Weise wie vor einem Gewehrlauf beim Abschluß ein Wirbelring (vgl. Abb. 94). Dessen Zeit-Wegkurve ist durch *V* gekennzeichnet. Der ersten Knallwellenfront folgen noch eine große Anzahl weiterer Wellen,

die etwas flacher verlaufen, also eine etwas größere Geschwindigkeit besitzen: sie laufen ja in einem durch die erste Knallwelle bereits vorkomprimierten (also erwärmten) Gas. Aus der Neigung dieser Geraden läßt sich die Höhe der Vorkompression ermitteln.

Die Verbrennungsgeschwindigkeit beginnt nicht ganz mit dem Wert der Knallwellengeschwindigkeit, nimmt aber sofort ab, um vom 3. Felde ab für einige Zeit den konstanten Wert von 120 m/s anzunehmen. Vom 7. Felde ab wird die Verbrennungsfrent beschleunigt, und zwar bis zu 520 m/s bei Erreichen des offenen Rohrendes. Diese Beschleunigung ist auf die Einwirkung des offenen Rohrendes zurückzuführen: Das vor der Verbrennungsfrent befindliche komprimierte unverbrannte Gas expandiert am Rohrende in die freie Atmosphäre, infolge davon läuft in das Rohr eine Verdünnungswelle hinein, die dem noch darin befindlichen unverbrannten Gas sowie den Schwaden eine zusätzliche Geschwindigkeit nach links erteilt. Die starke Erhöhung der Verbrennungsgeschwindigkeit ist also nur vorgetäuscht. Ganz zum Schluß erkennt man am offenen Rohrende eine rückläufige Bewegung, da infolge der Abkühlung sich der Druck im Rohr wieder erniedrigt.

Abb. 118 ist unter den gleichen Bedingungen aufgenommen, nur ist das offene Rohrende mit einem Papierdeckel verschlossen. Der Vorgang läuft daher zunächst genau so ab, wie in Abb. 117. Beim Auftreffen der Knallwelle auf den Papierdeckel kann sie jedoch nicht sofort frei expandieren. Es wird zunächst eine Druckwelle reflektiert, deren Zeit-Wegkurve gut zu sehen ist. Beim Auftreffen dieser Welle auf die Verbrennungsfrent wird daher im Gegensatz zu Abb. 117 zunächst eine scheinbare Verkleinerung der Verbrennungsgeschwindigkeit hervorgerufen. Diese Aufnahme ist also ein Beweis dafür, daß der stationär gewordene

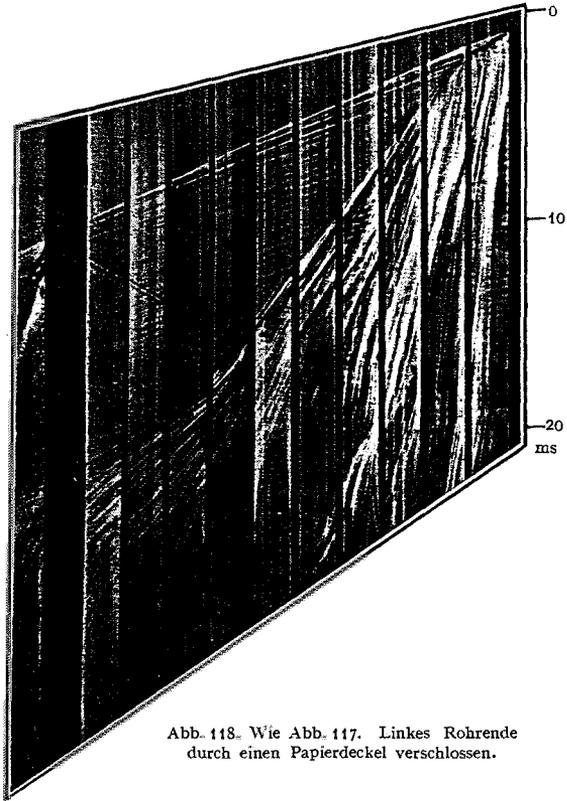


Abb. 118. Wie Abb. 117. Linkes Rohrende durch einen Papierdeckel verschlossen.

Verbrennungsvorgang erst durch den Einfluß des Rohrendes gestört wird. Der Papierdeckel gibt der Druckwirkung der Knallwelle bald nach, er zerreißt und wird davongeschleudert; dann kann die Expansion erfolgen, diese wirkt wieder auf die Verbrennungsfront zurück und ruft ihre scheinbare Beschleunigung bis zu dem Wert von 520 m/s hervor.

Über die Verbrennungsgeschwindigkeit lassen sich folgende quantitative Aussagen machen: Während des stationären Teiles mißt man einen Wert von 125 m/s; diesem ist die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  der unverbrannten Gase vor der Front nach links überlagert. Wie groß ist  $u$ ? Die Geschwindigkeit der ersten Knallwelle (360 m/s) ist gegenüber der Schallgeschwindigkeit des unverbrannten Gasgemisches (340 m/s) erhöht. Hieraus ergibt sich auf Grund gasdynamischer Zusammenhänge die Stoffgeschwindigkeit unmittelbar hinter der Wellenfront. Wenn der Zustand zwischen der Knallwelle und der Verbrennungsfront konstant wäre, wäre dieser Wert gleich  $u$  zu setzen. Die Konstanz kann auf Grund der Wellen geprüft werden, die in dem ganzen Bereich zu sehen sind bzw. ist er aus der Neigung dieser Wellen heraus zu korrigieren. Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit für  $u$  bietet die am Papierdeckel reflektierte Welle. Für sie ist keine Überschallgeschwindigkeit anzunehmen, ihre Geschwindigkeit ergibt infolge der Strömung nur 290 m/s; damit wäre die Stoffgeschwindigkeit  $u$  des unverbrannten Gases gleich 50 m/s, wenn auch 340 m/s Schallgeschwindigkeit im Gas zwischen Knallwelle und Verbrennungsfront anzunehmen wären. Diese liegt allerdings etwas höher und muß entsprechend korrigiert werden.

Aus der Verbrennungsgeschwindigkeit von 125 m/s für den äußeren Beobachter werden daher nur rund 75 m/s, wenn man sie auf das unverbrannte Gas vor der Verbrennungsfront bezieht.

Entsprechend steigt die „scheinbare“ Verbrennungsgeschwindigkeit erheblich mit der Expansion in die freie Atmosphäre an. Für die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  lassen sich auch noch zu späteren Zeitpunkten Werte an Hand der Wellen ermitteln, die von rechts und links her das Gebiet vor der Verbrennungsfront durchlaufen. Die von links hereinlaufenden Wellen sind durch Reflexion an den Teilen des Papierdeckels entstanden.

Abb. 119 bringt nun noch als Beispiel ein vollkommen abgeschlossenes Gefäß: das linke Ende des Verbrennungsrohres ist starr verschlossen, die übrigen Bedingungen sind die gleichen wie für Abb. 117 und 118. In diesem Falle wird die erste Stoßwelle am Ende vollkommen reflektiert<sup>1</sup>. Sie läuft statt mit 290 m/s wie in Abb. 118 mit 310 m/s zurück. Beim Durchtritt durch die Verbrennungsfront vergrößert sich ihre Geschwindigkeit bis zu etwa 1000 m/s (infolge der höheren Temperatur), am rechten Ende wird sie wieder reflektiert und tritt zum zweiten Male durch die Verbrennungsfront. Diese wird in ihrer Ausbreitung sehr stark

<sup>1</sup> Betr. Berechnung des physikalischen Zustandes hinter der reflektierten Wellenfront vgl. H. SCHARDIN: Physik. Z. 33, 60—64 (1932).

dadurch beeinflusst. Beim ersten Durchtritt kehrt sich ihre scheinbare Bewegungsrichtung sogar um, nach dem zweiten Durchtritt nimmt sie wieder eine hohe Geschwindigkeit in positiver Richtung an. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis das Gas vollständig verbrannt ist. Bemerkenswert ist noch, daß beim zweiten Durchtritt der Stoßwelle durch die Verbrennungsfront auch eine teilweise Reflexion stattfindet<sup>1</sup>. Es bildet sich

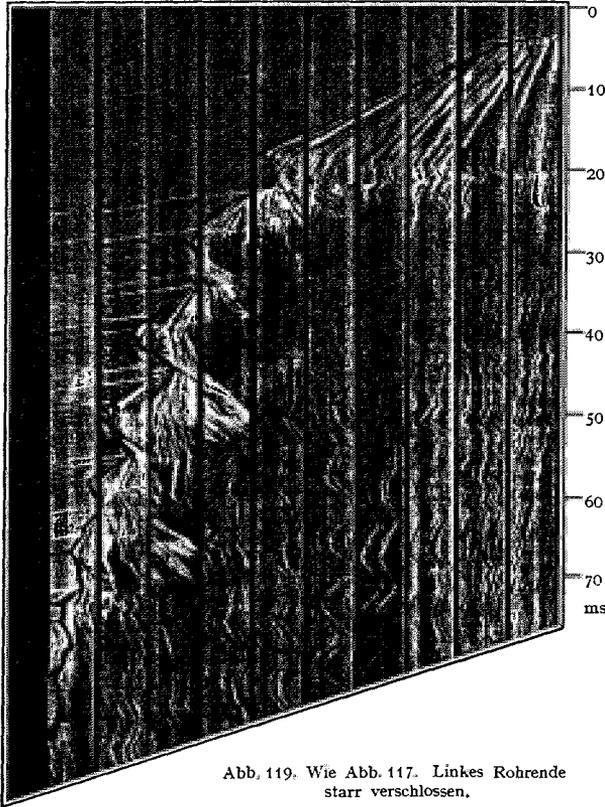


Abb. 119. Wie Abb. 117. Linkes Rohrende starr verschlossen.

damit eine neue Stoßwelle geringerer Intensität, die für sich weiterläuft und über mehrere Reflexionen an den Rohrenden zu verfolgen ist.

Da diese Aufteilung der Stoßwellen bei jedem Durchtritt durch die Verbrennungsfront auftritt, wird der Vorgang natürlich recht kompliziert.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie wertvoll die Anwendung der Schlierenverfahren zur Untersuchung von Verbrennungsvorgängen ist. Es lassen sich Einblicke prinzipieller Art gewinnen, wie sie mit Hilfe anderer Methoden kaum möglich sind.

<sup>1</sup> Der Grund hierfür liegt in der geringeren Dichte der Schwaden. Entsprechend muß beim ersten Durchtritt der Stoßwelle eine Verdünnungswelle reflektiert werden, diese ist aber wegen ihrer unausgeprägten Front nur schwer nachzuweisen.

Prinzipiell verschieden von einer Verbrennung ist eine Detonation. Während die Verbrennungsgeschwindigkeit in der Größenordnung von einigen Metern in der Sekunde liegt, betragen die Detonationsgeschwindigkeiten einige tausend Meter in der Sekunde. Bei einer Verbrennung haben die Schwaden eine geringere Dichte als die nicht umgesetzte Substanz, während bei einer Detonation das Umgekehrte der Fall ist; entsprechend

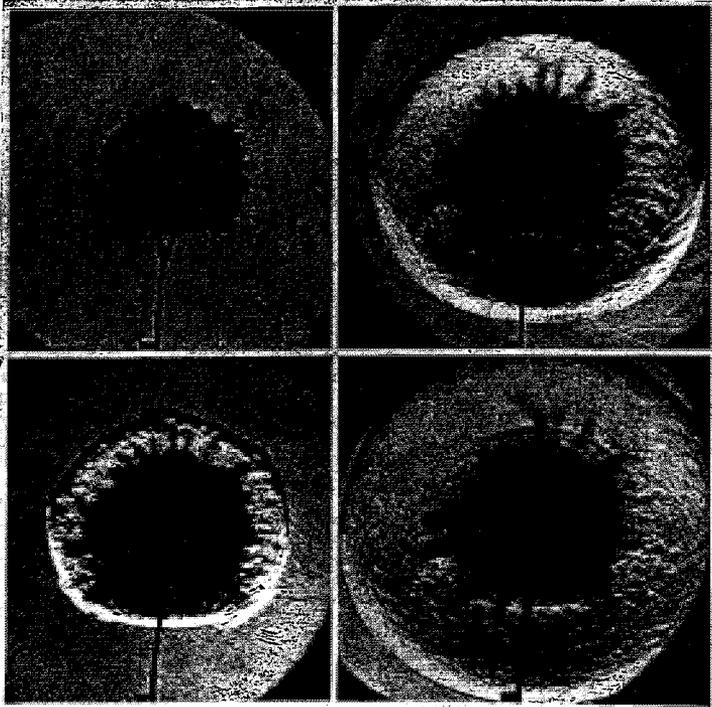


Abb. 120. Vier zeitlich aufeinanderfolgende Schlierenaufnahmen der Detonation einer Bleiazidpille in Luft.

bewegen sich die Schwaden bei einer Verbrennung von der Verbrennungsfrent weg, dagegen bei einer Detonation in Richtung der Detonationswelle. Die Weg-Zeitkurve der Front einer Verbrennung läßt sich zwar sehr gut bei einer Schlierenabbildung aufnehmen, nicht aber immer bei unmittelbarer optischer Abbildung auf Grund des Eigenlichtes. Die Intensität des Leuchtens einer Detonationsfront ist wesentlich größer, so daß hier die Helligkeit meist ausreicht, um auf einem rotierenden Film eine ausreichende Schwärzung zu liefern. Außerdem verwendet man für Detonationsversuche zum Teil feste Sprengstoffe und keine Gase, so daß eine Sichtbarmachung der Detonationsfront mit Hilfe eines Schlierenverfahrens ohnehin nicht möglich wäre. Ein solches ist dagegen zu prinzipiellen Untersuchungen darüber geeignet, wann eine Verbrennung in eine Detonation umschlägt, wenn man ein explosives Gasmisch verwendet.

Bei einer Detonation ist nun aber von außerordentlichem Interesse zu wissen, was in der Umgebung des Sprengstoffes nach der Detonation vor sich geht. Insbesondere ist die Messung der Geschwindigkeit der Luftstoßwelle und der Schwaden von Bedeutung. Hierfür ist nun wieder eine Schlierenanordnung notwendig, da die Luftstoßwelle unmittelbar ja nicht sichtbar ist. Derartige Aufnahmen sind unter anderem von M. PATRY (96) durchgeführt worden.

Ein Beispiel für die Anwendung der Schlierenverfahren bei Detonationserscheinungen geben die Abb. 120 und 121.

Es handelt sich hier um die Detonation von etwa 1 g Bleiazid. In Abb. 120 sind 4 zeitlich aufeinanderfolgende Stadien im Schlierenbild wiedergegeben. Auf dem ersten Teilbild hebt sich die Knallwelle kaum von den Schwaden ab, aber zahllose feste Teilchen haben die Wellenfront durchstoßen. Jedes zieht für sich eine Kopfwelle. Auf dem dritten Teilbild ist die Schwadenfront bereits weit von der Wellenfront entfernt, die immer mehr geglättet wird. Auf dem vierten Teilbild ist die Neubildung einer zweiten Knallwelle erkennbar. Abb. 121 zeigt nun den gleichen Vorgang als Zeit-Wegkurve.

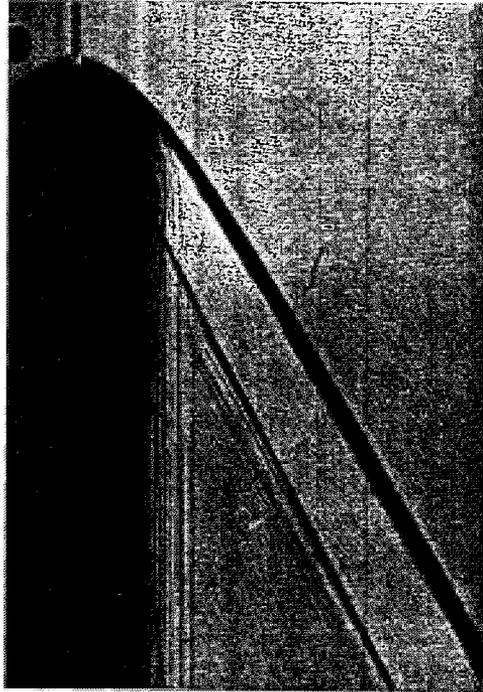


Abb. 121. Zeit-Weg-Schlierenaufnahme der Detonation einer Bleiazidpille in Luft.

Man erkennt die Ausbreitung der beiden Knallwellen sowie der Schwaden, letztere infolge der fliegenden Teilchen unscharf begrenzt.

Durch Differentiation findet man den Verlauf der Geschwindigkeit  $w$  der ersten Luftstoßwelle und daraus mit Hilfe der HUGONOT-Gleichung:

$$(101) \quad \Delta p = \frac{2\kappa}{\kappa-1} \cdot \frac{w^2 - a_0^2}{a_0^2} \cdot p_0$$

die Druckerhöhung hinter der Wellenfront, so daß es also indirekt möglich ist, auf diese Weise eine Druckmessung für die Detonationsknallwelle durchzuführen.

**29. Diffusion.** Ein weiteres Gebiet der Anwendung von Schlierenverfahren zu Meßzwecken ist die Diffusion. Schon im Jahre 1893 hat O. WIENER (13) eine ausführliche Arbeit hierüber veröffentlicht. Die

Möglichkeit der Anwendung beruht auf dem Zusammenhang zwischen der Konzentration einer Lösung und dem Brechungsindex.

Die allgemeine Differentialgleichung für die Diffusion lautet

$$(102) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \Delta c.$$

Hierin ist  $c$  die Konzentration,  $t$  die Zeit,  $D$  die Diffusionskonstante.

Meist handelt es sich um ein lineares Problem; für dieses gilt

$$(103) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}.$$

Setzt man jetzt

$$(104) \quad c = A + D n,$$

so wird

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial n}{\partial t},$$

und

$$\Delta c = D \cdot \Delta n,$$

also

$$(105) \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \Delta n,$$

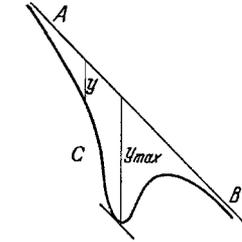


Abb. 122. Die Lichtablenkung bei der Diffusion zweier übereinandergeschichteter Flüssigkeiten nach O. WIENER.

d. h., es kann in (102) einfach  $c$  durch  $n$  ersetzt werden, wenn ein linearer Zusammenhang zwischen  $c$  und  $n$  vorliegt.

Nun ist es ja die Aufgabe der Schlierenverfahren, den räumlichen und zeitlichen Verlauf von  $n$  (d. h.  $\Delta n$  und  $\partial n/\partial t$ ) zu ermitteln, so daß dieser zur experimentellen Bestimmung der Diffusionskonstanten dienen kann, sowie deren Abhängigkeit von der Konzentration und anderen Größen. Da es sich um erhebliche Lichtablenkungen handelt, ist große Empfindlichkeit der Anordnung nicht notwendig, mehr Wert kann daher auf eine einfache Apparatur gelegt werden. Es genügt das direkte Schattenverfahren, und zwar z. B. nach O. WIENER in der Form, daß das Bild eines unter  $45^\circ$  geneigten Spaltes auf einen Schirm projiziert und in den Strahlengang die parallelwandige Küvette gebracht wird, in der sich die zu untersuchenden Flüssigkeiten übereinandergeschichtet befinden. Durch die Lichtablenkung in dem Diffusionsgebiet erhält dann das Bild des schrägliegenden Spaltes  $AB$  (Abb. 122) eine Form entsprechend der Kurve  $C$ , der die Ablenkungen für die einzelnen Höhen innerhalb der Küvette zu entnehmen sind.

Bei der Begrenzung des Objektes durch planparallele Wände gilt Gl. (49), d. h.

$$(106) \quad \varepsilon_y^* = \left( \frac{\partial n}{\partial y} \right)_y \cdot \frac{l_s}{n_0} = \frac{Y}{E},$$

wo  $\varepsilon_y^*$  die Ablenkung eines Lichtstrahles im Bogenmaß nach dem Durchtritt durch die Küvette in der Höhe  $y$ ,  $l_s$  die Dicke der Flüssigkeitsschicht,  $Y$  die Ablenkung auf dem Schirm im gleichen Maß wie die Entfernung  $E$  des Objektes vom Schirm,  $n_0$  der Brechungsindex der Luft (praktisch gleich 1 zu setzen).

Die Berechnung der Diffusionskonstanten geschieht jetzt folgendermaßen: Die Lösung der Diffusionsgleichung (105) lautet für den linearen Fall:

$$(107) \quad n = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{\xi=-\infty}^{+\infty} f(\xi) e^{-\frac{(y-\xi)^2}{4Dt}} d\xi,$$

wo  $f(\xi)$  die gegebenen Anfangsbedingung der Verteilung des Brechungsindex zur Zeit  $t = 0$  bedeutet. Für den Fall der Überschichtung zweier Flüssigkeiten ergibt sich hieraus:

$$(108) \quad n = \frac{n_1 - n_2}{2} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\tau=0}^{\frac{y}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\tau^2} d\tau \right) + n_2,$$

$$(109) \quad \frac{\partial n}{\partial y} = -\frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{Dt}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{y^2}{4Dt}} = \frac{Y}{E} \cdot \frac{n_0}{l_s}.$$

Für  $y = 0$  erhält man die maximale Ablenkung  $Y_{\max}$  und es ergibt sich damit für  $D$

$$(110) \quad D = \frac{E^2 l_s^2 (n_1 - n_2)^2}{4\pi n_0^2 t Y_{\max}^2}.$$

Da nun der Zeitpunkt  $t = 0$  nicht genau bekannt ist, ist es zweckmäßig, Gl. (110) so umzuformen, daß sie nur die Zeitdifferenz zweier späterer Zeitpunkte und die zugehörige maximale Ablenkung erhält:

$$(111) \quad D = \frac{E^2 l_s^2 (n_1 - n_2)^2}{4\pi n_0^2 (t_2 - t_1)} \left( \frac{1}{Y_{1\max}^2} - \frac{1}{Y_{2\max}^2} \right):$$

$D$  war als Konstante vorausgesetzt, mit Hilfe der Gl. (109) läßt sich ermitteln, ob diese Voraussetzung zutrifft: Beliebige Werte von  $t$  und  $y$  müßten immer das gleiche  $D$  liefern.

Ist  $D$  eine Funktion der Konzentration, so ist von folgender Differentialgleichung auszugehen:

$$(112) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{dD}{dc} \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)^2.$$

Die Lösung dieser Gleichung führt auf größere mathematische Schwierigkeiten<sup>1</sup>.

Ferner ist eine weitere Abänderung der Ausgangsgleichung durchzuführen, wenn die Einwirkung der Schwere bzw. einer Zentrifugalkraft mitberücksichtigt werden soll.

**30. Ergebnisse der Ultrazentrifugentechnik.** 1934 schrieb der Verfasser in dem VDI-Forsch.-Heft 367: „Eine Überschlagsrechnung hat gezeigt, daß die in einer umlaufenden Küvette bei Sedimentationsgleichgewicht vorhandenen Konzentrationsunterschiede in der Lösung hochmolekularer Stoffe (z. B. Zucker) ausreichen, um gemessen werden

<sup>1</sup> Vgl. BOLTZMANN: Wiedemanns Ann. 53, 959 (1894).

zu können. Das Schlierenverfahren dürfte so auf mittelbarem Wege eine Möglichkeit zur Bestimmung des Molekulargewichtes solcher Stoffe bieten.“ Damals war dem Verfasser nicht bekannt, daß bereits eine Entwicklung im Gange war, die heute zu großen Erfolgen auf dem Gebiete der Erforschung der organischen Kolloide geführt hat. Eine ausgezeichnete Zusammenstellung hierüber findet man in dem Buch „Die Ultrazentrifuge“ von THE SVEDBERG und K. O. PEDERSEN (137). Die erzielten Erfolge sind in der Hauptsache zurückzuführen auf die Entwicklung schnellaufender Zentrifugen, sog. Ultrazentrifugen, mit deren Hilfe es heute möglich ist, bis zu 750000 g ( $g$  = Erdbeschleunigung) in einer Flüssigkeit zu erreichen. Die hierbei auftretenden Konzentrationsunterschiede bei kolloidalen Lösungen sind ausreichend, um auf Grund erstens der verschiedenen Lichtabsorption, zweitens der Lichtbrechung gemessen werden zu können.

Nicht immer ist die Lichtabsorptionsmethode anzuwenden, so daß die erhaltenen Erfolge zu einem großen Teil den Refraktionsmethoden, d. h. also den Schlierenverfahren, gutgeschrieben werden können.

In der Ultrazentrifugentechnik unterscheidet man heute die „Skalenmethode“ und die „Spaltmethode“. Beides sind Schlierenverfahren, und zwar die Spaltmethode mit, die Skalenmethode ohne optische Abbildung des Objektes. Die besonderen Namen haben sie auf Grund ihrer speziellen Anordnung erhalten.

Die Skalenmethode ist in Abb. 123 dargestellt. Eine beleuchtete Skala  $L$  wird mit Hilfe des Objektivs  $O$  photographiert. Zwischen  $L$  und  $O$  befindet sich die Küvette der Ultrazentrifuge, so daß die darin hervorgerufene Lichtablenkung eine Verzerrung des Bildes der Skala in  $L'$  zur Folge hat. Ist  $\varepsilon$  die Lichtablenkung in einem Punkte, so entspricht das einer Verschiebung

$$\Delta a = \varepsilon \cdot b$$

am Ort der Skala und einer Verschiebung

$$\Delta a' = G \cdot \varepsilon \cdot b$$

im Bild der Skala, wenn  $G$  der Abbildungsmaßstab:

$$G = \frac{l'}{l}.$$

$\Delta a'$  läßt sich aus der Photographie der verzerrten Skala für jeden Punkt ablesen, daraus ergibt sich

$$(113) \quad \varepsilon = \frac{l}{l'} \cdot \frac{\Delta a'}{b}.$$

Dieser Winkel gilt für denjenigen Ort der Zelle, aus dem der *verschobene* Lichtstrahl herkommt. Mißt man die Entfernung  $Y$  des verschobenen Skalenpunktes von der optischen Achse aus, so entspricht das der Strecke

$$(114) \quad y = \frac{l}{l'} \cdot \frac{l-b}{l} \cdot Y = \frac{l-b}{l'} \cdot Y$$

im Objekt.

In der Praxis photographiert man unter gleichen Bedingungen jedoch mit und ohne Ablenkung die Skala zweimal nacheinander. Damit die verschobene Skala scharf erscheint, ist eine möglichst kleine Apertur notwendig, anderenfalls gehört zu den einzelnen Lichtstrahlen eines Bündels eine verschieden große Lichtablenkung.

Das Verfahren entspricht im wesentlichen der Schlierenanordnung Nr. 2, hier jedoch mit Abbildung der Skala, nicht des Objektes (vgl. ferner S. 364).

Die Spaltmethode wurde in der Ultrazentrifugentechnik durch O. LAMM<sup>1)</sup> eingeführt. Eine Lichtlinie wird mittels des Schlierenkopfes in eine spaltförmige Schlierenblende abgebildet. Bei der Lichtablenkung

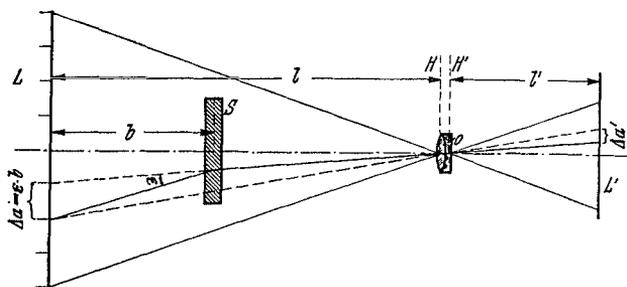


Abb. 123. Schema der Skalenmethode.

wird nun die Lichtlinie mit Hilfe eines Mikrometers meßbar verschoben, bis die auszumessende Stelle im Objekt wieder abgebildet wird. Die Beobachtung erfolgt visuell. Die Einstellung der Lichtquelle erfordert natürlich Zeit, so daß nur eine Ausmessung des Sedimentationsgleichgewichtes auf diese Weise durchgeführt werden kann.

Das als Verfahren Nr. 7 beschriebene Gitterblendenverfahren leistet grundsätzlich mehr als die Spaltmethode, indem es gleichzeitig für mehrere Lichtablenkungen die zugehörigen Orte angibt; dieses dürfte daher auch in der Ultrazentrifugentechnik wertvolle Dienste leisten. Insbesondere würde es gestatten, die zeitliche Änderung der Lichtablenkung in einfacher Weise aufzuschreiben, indem die photographische Registrierung der Isophoten hinter einem Schlitz auf mit passender Geschwindigkeit rotierendem Papier erfolgen könnte.

Eine unmittelbare Aufzeichnung der Lichtablenkung als Kurve gestattet das Verfahren nach J. THOVERT (49), das von PHILPOT etwas abgeändert worden ist (vgl. S. 348).

Die Flüssigkeitszellen in der Ultrazentrifuge haben die Form eines Sektors, dessen Spitze in das Rotationszentrum fällt, damit störende Konvektionsströmungen vermieden werden. Die Empfindlichkeit steigt mit zunehmender Dicke der Flüssigkeitsschicht. Bei zu großer Dicke treten bei Anwendung der Skalenmethode, bei der die Zelle von divergentem Licht durchstrahlt wird, Schwierigkeiten auf; es ist dann die

Verwendung eines parallelstrahligen Bündels notwendig, wie z. B. bei der Untersuchung eines horizontalen Heizrohres mit Hilfe des Gitterblendenverfahrens.

Es würde zu weit führen, auf die physikalischen Grundlagen der Auswertung der Meßergebnisse einzugehen. Die Zentrifugalkraft  $m r \omega^2$ , die auf ein Teilchen der Masse  $m$  mit dem Abstand  $r$  vom Mittelpunkt der Rotation und der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  wirkt, verursacht eine Auftrennung der Teilchen entsprechend ihrer Masse, während die Diffusion (vgl. Abschnitt 29) eine Vermischung herbeizuführen sucht. Es läßt sich jetzt die Sedimentationsgeschwindigkeit oder das Sedimentationsgleichgewicht vermessen, um daraus molekulare Daten zu gewinnen, deren Bestimmung nach den sonst üblichen chemischen und physikalischen Methoden außerordentlich unsicher ist.

Insbesondere stellen die nativen Eiweißkörper oder Proteine ein noch wenig erforschtes Gebiet der organischen Chemie dar.

Man kennt wohl ungefähr die analytische Zusammensetzung (50 bis 55% C; 6,5 bis 7,3% H; 15 bis 18% N; 21 bis 24% O; 0 bis 2,4% S; Asche), man kennt auch einige Aminosäuren, aus denen die Proteine aufgebaut sind. Die Art und Menge der einzelnen Bausteine ist aber sehr verschieden und die Mannigfaltigkeit der Eiweißarten außerordentlich groß.

Unsicher war bisher vor allem die Bestimmung der Molekülgröße.

SVEDBERG und Mitarbeiter untersuchten nun mit Hilfe der Ultrazentrifuge eine große Anzahl von tierischen und pflanzlichen Proteinen. Nur ein kleiner Teil von diesen ist in den nachfolgenden Tabellen enthalten, in denen die Sedimentationskonstanten angegeben sind (für 20° C; der Zahlenwert ist um den Faktor  $10^{13}$  erhöht). Das Hämoglobin der Amphibien und Reptilien weist zwei Komponenten auf.

Tabelle 10. Hämoglobin.

Mensch. . . . .	4,48
Pferd . . . . .	4,41
Kaninchen . . . . .	4,4
Huhn . . . . .	4,2
Taube . . . . .	4,4
Fische . . . . .	4,1—4,5
Amphibien . . . . .	4,5—4,8; 7,0—7,7
Reptilien . . . . .	4,5—4,8; 7,43

Tabelle 11. Erythrocruorin.

Arenicola marina . . . . .	57,4
Lumbricus terrestris . . . . .	60,9
Planorbis corneus . . . . .	33,7
Daphnia pulex . . . . .	16,3

Obwohl die einzelnen Hämoglobine chemisch verschieden sind, wie durch Bestimmung des isoelektrischen Punktes nachgewiesen wurde, zeigen sie doch eine große Übereinstimmung der Sedimentationskonstanten. Das Molekulargewicht beträgt bei ihnen allen etwa 68000. Bei Amphibien und Reptilien konnten nebeneinander Proteine von verschieden hohem Molgewicht nachgewiesen werden.

Zum Unterschied von den in Blutkörperchen eingeschlossenen Blutpigmenten haben die direkt im Blutplasma gelösten (Erythrocruorine)

höhere Sedimentationskonstanten und damit höhere Molekulargewichte von etwa 3 000 000.

An einigen Erythrocytinen wurde eine Eigenschaft der Proteine, die Stabilität bei verschiedenen  $p_H$ -Werten, genauer studiert. Aus diesen Stabilitätsdiagrammen ist der Bereich zu erkennen, in dem die einzelnen Proteinmoleküle haltbar sind, bei welcher  $H^+$ -Konzentration Dissoziation eintritt, und in welchem Gebiet mehrere Stoffe nebeneinander beständig sind.

Bei den Hämocyten wurden Sedimentationskonstanten von  $16 - 100 \cdot 10^{-13}$  gefunden.

Tabelle 12. Hämocyten.

	$s_{20} \cdot 10^{13}$	$M$
Palinurus vulgaris . . . . .	16,4	447 000
Homarus vulgaris . . . . .	22,6	803 000
Calocaris macandreae . . . . .	34	1 329 000
Octopus vulgaris . . . . .	49,3	2 785 000
Helix pomatia . . . . .	98,9	6 630 000

SVEDBERG: überaus zahlreiche Untersuchungen erstrecken sich weiterhin auf Serum-, Muskel-, Milchproteine, Pflanzenproteine, Fermente, Hormone und viele andere Substanzen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Ultrazentrifuge überraschende Ergebnisse gezeigt hat. Die nativen löslichen Proteine bestehen also entweder aus einer einzigen, oder einigen wenigen molekularen Arten von wohl definierter Masse und Form; und zwar scheinen nur eine begrenzte Anzahl von Gewichtsklassen aufzutreten, die Multipla einer Grundmasseneinheit sind. Wählt man als Grundeinheit 17 600, dann müßte diese, um die auftretenden Gewichte zu ergeben, mit 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96, 192, 384, 576 multipliziert werden. Zur Erläuterung dieser Theorie sind einige Proteine in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 13.

	$s_{20} \cdot 10^{13}$	$M_{\text{ref.}}$	$M_{\text{ber.}}$
Laktalbumin . . . . .	1,9	17 400	17 600
Pepsin . . . . .	3,3	35 500	35 200 = $2 \cdot 17 600$
Hämoglobin (Pferd) . . . . .	4,4	68 000	70 400 = $4 \cdot 17 600$
Myogen A . . . . .	7,86	150 000	140 800 = $8 \cdot 17 600$
Excelsin . . . . .	13,3	295 000	282 000 = $16 \cdot 17 600$
Hämocyten (Palinurus)	16,4	450 000	422 000 = $24 \cdot 17 600$
(Nephrops) . . . . .	24,5	820 000	845 000 = $48 \cdot 17 600$
(Rossia) . . . . .	56,2	3 300 000	3 380 000 = $192 \cdot 17 600$
(Helix pomatia) . . . . .	98,9	6 600 000	6 760 000 = $384 \cdot 17 600$

Wenn auch bei manchen Proteinen Abweichungen vorkommen, so kann doch die beobachtete Regelmäßigkeit nicht zufällig sein. Abweichungen

können schon dadurch auftreten, daß die einzelnen Moleküle chemisch nicht gleich sind, sondern aus größeren und kleineren Aminosäuren bestehen. Auch die Anwesenheit von anderen organischen Körpern mag mitsprechen.

Ferner ergab die Ultrazentrifugenmethode nicht nur die Tatsache, daß die Existenz der Moleküle an einen bestimmten  $p_H$ -Bereich gebunden ist, sondern gestattete auch eine genaue Messung dieses Bereiches und stellte das Auftreten anderer Komponenten fest.

Auch der Einfluß von Salzlösungen, der Einfluß der Wertigkeit von Ionen, die gegenseitige Beeinflußbarkeit der Proteine, die Spaltung der Riesenmoleküle durch ultraviolettes Licht und Ultraschall, ließ sich nach dieser Methode erforschen.

Schließlich hat diese Methode das durch Röntgenstrahlen gefundene Resultat bestätigt, daß die Proteine tatsächlich einheitliche Moleküle und keine Anhäufung kleinerer Moleküle sind.

Die Deutung der experimentellen Beobachtungen bei den Proteinen wird dadurch begünstigt, daß man diese als aus kugelförmigen oder nahezu kugelförmigen Partikeln bestehend ansehen kann.

Anders verhält es sich mit linearen Hochpolymeren, namentlich mit fadenförmigen Makromolekülen.

Kautschuk, Zellulose und andere Naturstoffe bestehen aus derartigen Fadenmolekülen, die eine Dicke von wenigen Å-Einheiten und eine hundert- oder tausendfache Länge besitzen. In geeigneten Lösungsmitteln werden sie bis zum einzelnen Molekül dispergiert. Allerdings ist man gezwungen, in sehr verdünnten Lösungen (0,4 g im Liter) zu arbeiten, weil sonst beträchtliche Abweichungen auftreten. Der osmotische Druck ist dann z. B. größer als es der Teilchenzahl entspricht.

Weitere Schwierigkeiten, die bei der Untersuchung dieser Stoffe auftreten, sind folgende:

Weder die natürlichen, noch die synthetischen Stoffe besitzen ein einheitliches Molekulgewicht, sondern es bestehen stets Moleküle von verschiedener Größe nebeneinander, sie sind also polydispers.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit wird durch die Form der Moleküle gestört. Es ist nicht gleichgültig, ob ein Molekül die Form eines langgestreckten Fadens hat, oder ob es mehr oder weniger zu einem kugelförmigen Knäuel zusammengekrümmt ist.

Bei der Erforschung dieser Makromoleküle wird die Ultrazentrifugierung noch eine große Rolle spielen.

Die Forderung, in genügend verdünnten Lösungen zu arbeiten, kann von der Ultrazentrifuge bei der Bestimmung der Molekülgröße besser als von dem Osmometer erfüllt werden.

Bei genügend großer Sedimentationsgeschwindigkeit und kleiner Diffusion kann man in der Zentrifugenzelle einen vollständigen Aufschluß über Art und Menge verschieden großer, nebeneinander existierender Teilchen erhalten, während sonst nur das mittlere Molekulargewicht erfaßt werden kann, das über die Art der Polydispersität nichts aussagt.

Nimmt man andere experimentelle Daten zu Hilfe, dann kann die Ultrazentrifugenmethode auch die Aufklärung der Molekülgestalt ermöglichen. So kann man beispielsweise die langgestreckte Form von nicht solvatisierten Partikeln, die bei ihrer Bewegung ein beträchtliches Lösungsmittelvolumen in Mitleidenschaft ziehen, daran erkennen, daß sie bei steigender Konzentration eine wesentlich kleinere Sedimentationsgeschwindigkeit ergeben.

**31. Anderweitige Anwendungen.** Die vorstehenden Ausführungen dürften an Hand der Beispiele nachgewiesen haben, wie unentbehrlich die Schlierenverfahren für viele physikalische Untersuchungen sind. Gewiß ist mit der voraufgegangenen Zusammenstellung der Anwendungsbereich noch nicht erschöpft, es findet sich zerstreut in der Literatur noch manche interessante Arbeit, die sich der Schlierenverfahren bedient. Oft auch glaubt der betr. Verfasser, eine für den jeweiligen Zweck besonders geeignete optische Anordnung gefunden zu haben und ist sich nicht bewußt, ein Schlierenverfahren aufgebaut zu haben. In vielen Fällen sind die auftretenden Lichtablenkungen so groß, daß die Objektivfassungen als Schlierenblende wirken. In der Anordnung z. B., die BÉNARD zur Entdeckung der Gesetze einer Wirbelstraße führte, verwandte er einen Wassertrog. Durchfallendes Licht diente zur Sichtbarmachung der Oberflächenwellen, hierbei fiel das abgelenkte Licht ganz aus dem abbildenden Objektiv heraus. Bei Verwendung einer richtigen Schlierenanordnung wäre die Empfindlichkeit natürlich wesentlich größer gewesen.

Einen interessanten Vorschlag zur Fernseh-Großprojektion macht F. FISCHER (132). In einem Kathodenstrahlrohr befindet sich eine dünne Ölschicht, deren Oberfläche durch einen pulsierenden und modulierten Kathodenstrahl entsprechend dem Fernsehbild deformiert wird. Das Schlierenbild der Ölschicht soll eine große Kinoleinwand ausleuchten.

In ähnlicher Weise ist vom Verfasser vor längerer Zeit versucht worden, ein Ultrarotbild in ein sichtbares Bild zu verwandeln: Das ultrarote Licht ruft in einer geeigneten Schicht Schlieren hervor, die als Objekt einer Schlierenanordnung dienen. Es war z. B. möglich, auf diese Weise die Flamme eines Bunsenbrenners sichtbar zu machen.

BERGMANN (109) verwendet die Schlieren laufender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten zur Messung der Schallgeschwindigkeit, indem er mit Hilfe eines rotierenden Spiegels das Schlierenbild zum Stehen bringt.

H. SCHARDIN und W. STRUTH (121) fanden beim plötzlichen Unterdrucksetzen von Luftbläschen in Wasser das Entstehen von „Implisionsdruckwellen“ (Abb. 124). Ein ähnlicher Vorgang spielt sich auch bei der Kavitation ab; auch hier nahm man das Vorhandensein derartiger Druckwellen an, man machte sie für die starken Korrosionserscheinungen verantwortlich, konnte sie jedoch nicht unmittelbar nachweisen [vgl. u. a. P. DE HALLER (133)].

In der optischen Laboratoriumspraxis dient der empfindliche Nachweis von Schlieren zur Messung des Brechungsverhältnisses kleiner Glasplättchen, indem diese in eine Flüssigkeit gebracht werden, deren Brechzahl durch Mischen zweier verschiedener Anteile stetig variiert werden kann.

F. KLAUER, E. TUROWSKI und T. v. WOLFF haben die Schlierenmethode zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Sauerstoff angewandt (143)<sup>1</sup>.

Bringt man einen von Sauerstoff umgebenen Heizdraht in ein inhomogenes Magnetfeld, so treten zu den normalen noch magnetische Konvektionsströmungen, die — wenn beide gleichgerichtet sind — zu einer stärkeren Abkühlung des Drahtes führen. Auf Grund dieser Abkühlung läßt sich auf physikalischem Wege eine Sauerstoffbestimmung durchführen.

Ein Beispiel für die Beeinflussung der Strömung im inhomogenen Magnetfeld zeigen die beiden Abbildungen 125 a und b. Das linke Bild gibt das Wärmefeld in der Umgebung des Heizdrahtes wieder, wenn kein Magnetfeld zwischen den an den Umrissen zu erkennenden Polen vorhanden ist. Auf dem rechten Bilde erkennt man, wie das erhitzte Gas nach Einschaltung des Magneten nach unten gedrückt wird.

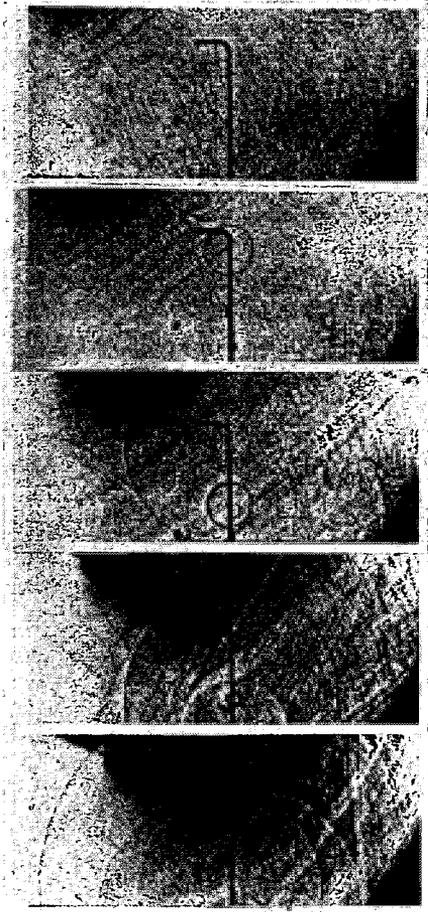


Abb. 124. Die Ausbreitung von Implosionsdruckwellen im Wasser, ausgehend von Luftbläschen, die sich an einem Draht festgesetzt hatten, beim plötzlichen Unterdrucksetzen durch den Einschluß eines Geschosses in den Wasserbehälter.

In diesem Falle sind beide Konvektionsströme entgegengesetzt gerichtet.

Bisher galten die Schlierenverfahren im allgemeinen als eine Meßmethode, die nur in wenigen Fällen anwendbar sei und die daher etwas außerhalb der allgemeinen Laboratoriumspraxis stand. Der Zweck der

<sup>1</sup> Vgl. auch H. REIN: Zur Sauerstoffbestimmung auf physikalischem Wege. Schriften dtsh. Akad. Luftfahrtforsch. 1940, Heft 11.

vorstehenden Ausführungen wäre erreicht, wenn sie mit dazu beigetragen hätten, dieses Vorurteil zu beseitigen. Die Schlierenverfahren sind heute ein Hilfsmittel der experimentellen Physik von allgemeinerer Bedeutung.

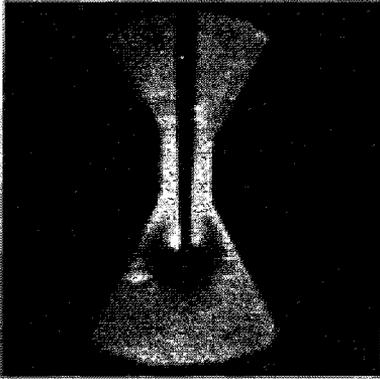


Abb. 125 a.

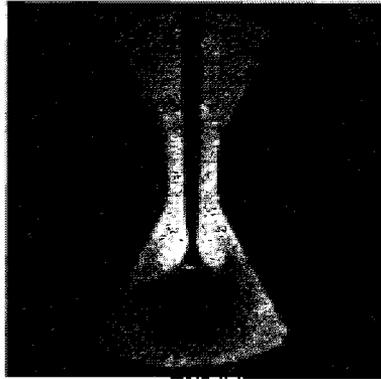


Abb. 125 b.

Abb. 125 a und b. Schlierenaufnahmen der Umgebung eines Heizdrahtes in einem inhomogenen Magnetfeld. a Ohne Feld, b mit Feld.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dipl.-Phys. G. STAMM für die mir bei der Abfassung dieses Berichtes geleistete Hilfe zu danken.

#### Literaturverzeichnis.

1. FOUCAULT, LÉON: Ann. de l'observatoire imp. de Paris **5**, 197 (1859).
2. TOEPLER, A.: Beobachtungen nach einer neuen optischen Methode. Bonn 1864. — Poggendorfs Ann. **127**, 556 (1866); **128**, 126 (1866); **131**, 33, 180 (1867); **134**, 194 (1868).
3. MACH, E.: Poggendorfs Ann. **159**, 330 (1876).
4. — u. G. GRUSS: Wiener Berichte **78**, 467 (1878).
5. FOUCAULT, LÉON: Recueil des travaux scientifiques. Paris 1878.
6. DVOŘAK, V.: Wiedemanns Ann. **9**, 502 (1880).
7. EXNER, S.: Repert. d. Phys. **21**, 555 (1886).
8. CZAPSKI, S.: Z. f. Instrumentenkde **6**, 139 (1886).
9. THIEL, E.: Arch. Artillerie- und Ingenieur-Offiziere d. dtsh. Reichsheeres. **94**, 485 (1887).
10. MACH, E.: Wiener Berichte **95**, 764 (1887); **98**, 41, 1303, 1310, 1327 u. 1333 (1889).
11. — Ann. Physik u. Chemie **41**, 140 (1890).
12. BOYS: Z. Phot. Soc. **1892**, 199.
13. WIENER, O.: Wiedemanns Ann. **49**, 105 (1893).
14. BOYS: Nature, Lond. **47**, 415 (1893).
15. MACH, L.: Z. Luftschiffahrt u. Physik der Atmosphäre **15**, 129 (1896).
16. OBERMAYER, A. v.: Z. Luftschiffahrt u. Physik der Atmosphäre **15**, 120 (1896).
17. MACH, L.: Wiener Berichte **105**, 605 (1896).
18. OBERMAYER, A. v.: Mitt. Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens **1897**, 815.

19. MACH, L.: Wiener Berichte **106**, 1025 (1897).
20. VIELLE: Mém. des Poudres et Salpêtres **10**, 177 (1899).
21. EMDEN, R.: Wiedemanns Ann. **69**, 264, 426 (1899).
22. WOOD, R. W.: Philos. Mag. **48**, 218 (1899); **50**, 148 (1900); **52**, 589 (1901).
23. RIECKEHERR: Kriegstechn. Z. **3**, 383, 439, 513 (1900).
24. CRANZ, C. u. R. KOCH: Ann. d. Phys. **3**, 247 (1900).
25. — Anwendung der elektrischen Momentphotographie auf die Untersuchung von Schußwaffen. Halle: Wilhelm Knapp 1901.
26. WIERZ, MELCHIOR: Beiträge zur Theorie der Lichtbahnen und Wellenflächen in heterogenen isotropen Medien. Diss. Rostock 1901.
27. ALLEN, H. S.: Proc. Roy. Philos. Soc., Glasgow **33**, 71 (1902).
28. TUFTS, T. H.: Physic. Rev. **14**, 57 (1902).
29. WACHSMUTH, R.: Physik. Z. **4**, 745 (1903).
30. — Ann. d. Phys. **14**, 469 (1904).
31. WOOD, R. W.: Physical optics, p. 94. London: Macmillan & Co. 1905.
32. TOEPLER, A.: Beobachtungen nach einer neuen optischen Methode. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 157. Leipzig 1906.
33. — Beobachtungen nach der Schlierenmethode. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 158. Leipzig 1906.
34. STRAUBEL, R.: In WINKELMANNs Handbuch der Physik, Bd. 6, S. 485. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1906.
35. DVOŘÁK, V.: Z. physik. chem. Unterricht **21**, 17 (1908).
36. MAGIN: Optische Untersuchungen über den Ausfluß von Luft durch eine Lavaldüse. Diss. Göttingen 1908.
37. MEYER, TH.: Über zweidimensionale Bewegungsvorgänge in einem Gas, das mit Überschallgeschwindigkeit strömt. Diss. Göttingen 1908.
38. WEINHOLD: Z. physik. chem. Unterricht **21**, 281 (1908).
39. BÉNARD, H.: C. R. Acad. Sci., Paris **147**, 970 (1908).
40. TOEPLER, M.: Ann. d. Phys. **27**, 1043 (1908).
41. TANAKADATE, A.: C. R. Acad. Sci., Paris **151**, 211 (1910).
42. LAFAY, A.: Techn. Aéron. **3**, 169 (1911) und **4**, 91 (1911).
43. — C. R. Acad. Sci., Paris **1911**, 694.
44. CRANZ, C. u. P. A. GÜNTHER: Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **7**, 317 (1912).
45. FOLEY u. SONDER: Physic. Rev. **35**, 373 (1912).
46. CRANZ, C. u. P. A. GÜNTHER u. F. KÜLP: Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **9**, 61 (1914).
47. — u. B. GLATZEL: Ann. d. Phys. **43**, 1186 (1914).
48. — u. F. KÜLP: Artillerist. M. **88**, 251 (1914).
49. THOVERT, I.: Ann. de Physique **2**, 369 (1914).
50. RAY, B.: Proc. Indian. Ass. Cult Sci. **6**, 95 (1920).
51. PRAMANIK, S. CH.: Proc. Indian. Ass. Cult Sci. **7**, 115 (1922).
52. QUAYLE: Z. Franklin Inst. **19**, 193 (1922).
53. CRANZ, C. u. E. BAMES: Z. angew. Chem. **36**, 76 (1923).
54. WARTENBERG u. KANNENBERG: Z. physik. Chem. **105**, 205 (1923).
55. NELSON, R. A.: Physic. Rev. **23**, 94 (1924).
56. TERAZAWA, K. YAMAZAKI, Y. AKISHINO: Rev. Aeronaut. Res. Inst., Tokio **1**, 213 (1924).
57. QUAYLE: Nature, Lond. **115**, 765 (1925).
58. HUMPHREY, R. H. u. R. S. JANE: Trans. Faraday Soc. **22**, 420 (1926).
59. PAYMAN, W. u. H. ROBINSON: Safety in Mines Research Bord Paper **1926**, Nr. 18 u. 29.

60. CRANZ, C.: Lehrbuch der Ballistik, Bd. 3, 2. Aufl., S. 259 u. 264. Berlin: Springer 1927.
61. AUERBACH, F. u. W. HORT: Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, Bd. 5, S. 486. Leipzig. Johann Ambrosius Barth 1928.
62. LAMM, O.: Z. physik. Chem. A. **138**, 313 (1928).
63. PAYMAN. Proc. Roy. Soc. Lond. A **120**, 90 (1928).
64. WHITE: Z. chem. Soc. **1928**, 1159.
65. CRANZ, C. u. H. SCHARDIN: Z. Physik **56**, 147 (1929).
66. KOHLRAUSCH, FR.: Lehrbuch der praktischen Physik, 16. Aufl., S. 304. Leipzig u. Berlin: Teubner 1930.
67. SCHROTT, P.: Kinotechn. **12**, 40 (1930).
68. SCHMIDT, E.: Z. VDI **74**, 1487 (1930).
69. LINDNER, W.: Mehrfachfunkenaufnahme von Explosionsvorgängen nach der TOEPLERSCHEN Schlierenmethode. VDI-Forsch.-Heft 326. Verlag Berlin: VDI 1930.
70. TAWIL, E. P.: C. R. Acad. Sci., Paris **191**, 92 u. 998 (1930).
71. KIESER, K.: Phot. Ind. **28**, 729 (1930). — Z. angew. Chem. **43**, 587 (1930).
72. LAFFITTE, P. u. PATRIE: C. R. Acad. Sci. Paris **191**, 1335 (1930).
73. VAUTHIER: Ann. de Physique **14** (1930).
74. TOWNEND, H. C. H.: On rendering air flow visible by means of hot wires. Reports and Memoranda 1349 (1930). British Aeronautical Research Committee.
75. TIETJENS, O.: In W. WIEN u. F. HARMS, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 1, S. 695. Leipzig 1931.
76. GAWTHROP, D. B., W. C. F. SHEPHERD u. G. ST. PERROLT: J. Franklin Inst. **211**, 67 (1931).
77. PAYMAN, W. u. D. B. WOODHEAD: Proc. Roy. Soc. Inst. **2**, 522 (1931).
78. NADAI, A.: Proc. Amer. Soc. Test. Mat. **31**, 2 (1931).
79. KLUG, H.: Ann. d. Phys., 5. Folge **11**, 53 (1931).
80. LINDNER, W.: Entzündung und Verbrennung von Gas- und Brennstoffdampf-Gemischen. Berlin: VDI-Verlag 1931.
81. BUSEMANN: In W. WIEN u. F. HARMS, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. IV/1. 1931.
82. GAWTHROP, D. B.: J. Franklin Inst. **214**, 647 (1932).
83. BUCERIUS, W.: Betriebsführung **11**, 33 (1932).
84. SCHMIDT, E.: Forsch. Ing.-Wes. **3**, 181 (1932).
85. BUCERIUS, W.: Schornsteinfeger und Technik, S. 57 u. 65. Berlin 1932.
86. SCHARDIN, H.: Heizung und Lüftung, S. 167. 1932.
87. MALZ, HERMANN: Die Grenzen der Schneidegeschwindigkeit beim Brennschneiden. Diss. Berlin 1932.
88. — u. CONRADY: Autog. Metallbearb. **25**, 117 (1932).
89. SHEPHERD, W. C. F.: Bur. Mines Bull. Nr. 354, 1932.
90. Annual Report of National Physical Laboratory for 1932.
91. Hot wire or spark shadographs of the airflow through an airscrew. Philos. Mag. **14**, 700 (1932).
92. ERK, S.: Z. VDI **77**, 1119 (1933).
93. GREGOR, C. W. M.: Metals and Alloys **4**, 19 (1933).
94. — World Power **19**, 75 (1933).
95. LAMM, O.: A new Method for Determination the Concentration Gradient in the Ultracentrifuge. Nature, Lond. **132**, 820 (1933).
96. PATRY: Verbrennungen und Detonationen von festen Sprengstoffen. München 1933.
97. TAYLOR-MACCOLL: Proc. Roy. Soc. Lond. A **139**, 838 (1933).

98. TAYLOR, H. G. u. J. M. WALDRAM: J. sci. Instrum. **10**, 378 (1933), dazu 3 Zuschriften **11**, 31 (1934).
99. LUFT, F.: Photo-Woche **24**, H. 2 (1933). Ref. in Kinotechn. **16**, 27 (1934).
100. TOWNEND, H. C. H.: Improvements in the Schlierenmethod of photography. J. sci. Instrum. **11**, 184 (1934).
101. — Statistical Measurements of Turbulence in the flow of air through a pipe. Proc. Roy. Soc. Lond. A **145** (1934).
102. SCHARDIN, H.: Das TOEPLERSche Schlierenverfahren, VDI-Forsch.-H. 367, Juli/Aug. 1934.
103. TOWNEND, H. C. H.: Flow induced by a jet of air. Reports and Memoranda 1634 (1934). British Aeronautical Research Committee.
104. SCHEFFLER, KARL: Diplomarbeit Techn. Hochschule Berlin. 1934.
105. POHLMANN, R.: Sichtbarmachung von Ultraschall in Gasen und seine Intensitätsmessung. Naturwiss. **23**, 511 (1935).
106. PAYMAN, W. u. H. TITMAN: Proc. Roy. Soc. Lond. A **152**, 418 (1935).
107. — Nat. Phys. Rep. for the Year 1934. London: His Majestys Stationary Office (1935). Ref. Z. VDI **80**, 702 (1936).
108. JOH. GAEBLER, Diplomarbeit. Techn. Hochschule Berlin. 1935.
109. BERGMANN, L.: Neuere Probleme auf dem Gebiete des Ultraschalls. Z. techn. Physik **17**, 512 (1936).
110. HERMANN, R.: Wärmeübergang bei freier Strömung am waagerechten Zylinder in zweiatomigen Gasen. VDI-Forsch.-Heft 379, 1936.
111. KRÜGER, F. u. H. CASPER: Über die Wirbelbildung bei Schneidentönen. Z. techn. Physik **17**, 417 (1936).
112. KRUMM, E.: Wärmebewegung in Flüssigkeiten und Gasen. Unterrichtsbl. f. Math. Naturw. **42**, 96 (1936).
113. TOWNEND, H. C. H.: A method of Air Flow Cinematography capable of quantitative Analysis. J. aeron. Sci. **3**, 343 (1936).
114. TRY, S.: Über die Empfindlichkeit der Schlierenkammer. ETZ **30**, 683 (1936).
115. ZOBEL, THEODOR: Erhöhung der Schneidgeschwindigkeiten beim Brennschneiden durch neue Düsenformen. Diss. Techn. Hochschule Berlin. 1936.
116. OSSWALD, F. M.: Z. techn. Physik **17**, 561 (1936).
117. BONE, W. A., R. P. FRASER und W. H. WHEELER: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A **235**, 29 (1936).
118. JEBSEN-MARWEDEL, HANS: Glastechnische Fabrikationsfehler. Berlin: Springer 1936.
119. TISELIUS, A., K. O. PEDERSEN u. S. B. ERIKSSON QUENSEL: Observation of Ultracentrifugal Sedimentation by the TOEPLER Schlieren Method. Nature, Lond. **139**, 546 (1937).
120. SCHAEFFS, W.: Ein Schlierenversuch über die Schwingungsform einer dünnen Quarzscheibe. Z. Physik **105**, 57 (1937).
121. SCHARDIN, H. u. W. STRUTH: Z. techn. Physik **18**, 474 (1937).
122. TATJANA KLASSEN: Technical Physics USSR. **4**, 448 (1937).
123. MALSCH, I.: Ann. Physik **30**, 534 (1937).
124. Zeiß-Patent vom 26. 8. 1937: Gerät zum Prüfen der Oberflächenbeschaffenheit gekrümmter spiegelnder Körper im reflektierten Licht.
125. PAYMAN, W. u. W. C. F. SHEPHERD: Journ. Roy. Soc. London **158**, 348 (1937).
126. SEDDON, E.: Journ. Soc. Glass Techn. **21**, 281 (1937).
127. PHILPOT, G. St. L.: Nature, Lond. **141**, 283 (1938).

128. SCHMIDT, O. v.: Z. techn. Physik **19**, 554 (1938).
129. ANDERSSON, K. G. I.: Nature, Lond. **143**, 720 (1939).
130. SVENSSON, H.: Kolloid-Z. **87**, 181—186 (1939).
131. WEIDERT, FRANZ: Glastechn. Ber. **17**, 167 (1939).
132. FISCHER, F.: Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn. **6**, 89 (1940).
133. DE HALLER, P.: Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn. **6**, 61 (1940).
134. HANSEN, G.: Zeiß-Nachrichten **3**, 302 (1940).
135. SCHMIDT, O. v., A. KLING: Physik. Z. **17/18**, 407 (1940).
136. TUTTLE, CLIFTON u. RANDLE-CARTWRIGHT: A Method for the Measurement of Flatness of Polished Surfaces. J. opt. Soc. amer. **30**, 348 (1940).
137. SVEDBERG, THE u. KAI O. PEDERSEN: Die Ultrazentrifuge. Theorie, Konstruktion und Ergebnisse. Dresden: Theodor Steinkopff 1940 = Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen. Bd. 7.
138. REIL u. LERCH: Glastechn. Ber. **18**, 113 (1940).
139. VAN DE POLL, A. N. I. u. T. WESTERDIJK: Z. techn. Physik **2**, 29 (1941).
140. SCHARDIN, H.: Kurzes Referat in Opt. Rdsch. u. Photo-Optiker **31** (1941).
141. SPRINGER, L.: Glashütte **71**, 169, 193 (1941).
142. JEBSEN-MARWEDEL, G.: Glashütte **71**, 362, 527 (1941).
143. KLAUER, F., E. TUROWSKI u. T. v. WOLFF: Z. techn. Physik. **22**, 223 (1941).
144. SCHARDIN, H. u. G. STAMM: Prüfung von Flachglas mit Hilfe eines farbigen Schlierenverfahrens. Glastechn. Ber., **20**, 249 (1942).

# Inhalt der Bände 1—20.

(1922—1942.)

## I. Namenverzeichnis.

	Band	Seite
Angenheister, G., Bodenschwingungen . . . . .	15	310—364
Auerbach, Friedrich, Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation . . . . .	1	228—255
Auwers, O. v., Ferromagnetismus . . . . .	16	133—182
Backhaus, H., Nichtstationäre Schallvorgänge . . . . .	16	237—294
Bartels, J., Die höchsten Atmosphärenschichten . . . . .	7	114—157
— Geophysikalischer Nachweis von Veränderungen der Sonnenstrahlung . . . . .	9	38—78
Becker, Fr., Über interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum . . . . .	9	1—37
— Das lokale Sternsystem . . . . .	11	1—30
— und W. Grotrian, Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien . . . . .	7	8—91
Benedicks, C., Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse der Thermoelektrizität . . . . .	8	25—68
Birus, K., Kristallphosphore . . . . .	20	183—267
Bjerrum, Niels, Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen . . . . .	5	125—145
Blaton, J., s. unter A. Rubinowicz		
Bodenstein, Max, Chemische Kinetik . . . . .	1	197—209
— Photochemie . . . . .	1	210—227
Boegehold, H., Über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit ABBE . . . . .	8	69—146
Bonhoeffer, K. F., Über die Eigenschaften der freien Wasser- stoffatome . . . . .	6	201—230
Born, Max, Chemische Bindung und Quantenmechanik . . . . .	10	387—444
v. Borries, B. und E. Ruska, Mikroskopie hoher Auflösung mit schnellen Elektronen . . . . .	19	237—322
Bothe, W., s. unter R. Fleischmann		
Bottlinger, K. F., Die Rotation der Milchstraße . . . . .	11	31—63
Braunbek, W., Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers . . . . .	6	124—154
Brill, A. Die Strahlung der Sterne . . . . .	3	1—37
Brodhun, E., Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert . . . . .	6	231—278
Brüche, E., Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln — und W. Henneberg, Geometrische Elektronenoptik . . . . .	8	185—228
— und W. Henneberg, Geometrische Elektronenoptik . . . . .	15	365—421
ten Bruggencate, P., Die veränderlichen Sterne . . . . .	10	1—83
v. Brunn, A., Der empirische Zeitbegriff . . . . .	4	70—85
Cassel, H., Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes . . . . .	6	104—123
Coehn, Alfred, Kontaktpotential . . . . .	1	175—196
Czerny, M. und H. Röder, Fortschritte auf dem Gebiet der Ultrarottechnik . . . . .	17	70—107

	Band	Seite
Dehlinger, Ulrich, Röntgenforschung in der Metallkunde . . . . .	10	325—386
Dieminger, W., Die Ionosphäre und ihr Einfluß auf die Ausbreitung elektrischer Wellen . . . . .	17	282—324
Eckart, G. und H. Plendl, Die Ausbreitung der ultrakurzen Wellen . . . . .	17	325—366
Eirich, F. und H. Mark, Hochmolekulare Stoffe in Lösung . . . . .	15	1—43
Estermann, I., Elektrische Dipolmomente von Molekülen . . . . .	8	258—306
Eucken, A., Der NERNSTSCHE Wärmesatz . . . . .	1	120—162
Euler, H. und W. Heisenberg, Theoretische Gesichtspunkte zur Deutung der kosmischen Strahlung . . . . .	17	1—69
Falkenhagen, H., Struktur elektrolytischer Lösungen . . . . .	14	130—200
Farkas, L., Über Para- und Orthowasserstoff . . . . .	12	163—218
Finch, G. I. und H. Wilman, The Study of Surface Structure by Electron Diffraction . . . . .	16	353—436
Fleischmann, R. und W. Bothe, Künstliche Kern- $\gamma$ -Strahlen, Neutronen, Positronen . . . . .	13	1—56
— — Künstliche Kernumwandlung . . . . .	14	1—41
— — Langsame Neutronen . . . . .	16	1—46
— und H. Jensen, Das Trennrohr (nach CLUSIUS und DICKEL) . . . . .	20	121—182
Franck, J., Neuere Erfahrungen über quantenhaften Energieaustausch bei Zusammenstoßen von Atomen und Molekülen . . . . .	2	106—123
Frerichs, Rudolf, Das Wasserstoffisotop . . . . .	13	257—309
Freundlich, Erwin, Die Energiequellen der Sterne . . . . .	6	27—43
Freundlich, H., Die Orientierung von Molekülen an Grenzflächen . . . . .	12	82—114
Frumkin, A., Die Elektrokapillarkurve . . . . .	7	235—275
Geib, K. H., Atomreaktionen . . . . .	15	44—105
Geiger, H., Die Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung . . . . .	14	42—78
Geiringer, Hilda und Willy Prager, Mechanik isotroper Körper im plastischen Zustand . . . . .	13	310—363
Gentner, W., Die Erzeugung schneller Ionenstrahlen für Kernreaktionen . . . . .	19	107—169
Gerlach, Walther, Magnetismus und Atombau . . . . .	2	124—146
— Atomstrahlen . . . . .	3	182—198
Grammel, R., Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender Wellen . . . . .	1	92—119
Grottrian, W., s. unter F. Becker		
Gudden, B., Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle . . . . .	3	116—159
— Elektrische Leitfähigkeit elektronischer Halbleiter . . . . .	13	223—256
Güntherschulze, A., Elektrische Ventile und Gleichrichter . . . . .	3	277—315
Guth, E. und H. Mark, Die Viskosität von Lösungen, besonders von Lösungen hochmolekularer Stoffe . . . . .	12	115—162
Halpern, O., s. unter Hans Thirring		
Hanle, W., Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz . . . . .	4	214—232
— und K. Larché, Die Lichtausbeute bei Stoßanregung . . . . .	10	285—324
Heckmann, G., Die Gittertheorie der festen Körper . . . . .	4	100—153
Heisenberg, W., s. unter H. Euler		
Henneberg, W., s. unter E. Brüche		
Henning, F., Wärmestrahlung . . . . .	1	163—174
— Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen . . . . .	2	88—105
Hertz, Paul, Statistische Mechanik . . . . .	1	60—91

	Band	Seite
Herzberg, Gerhard, Die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen . . . . .	10	207—284
Hess, R., Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne . . . . .	3	38—54
Hettner, G., Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Radiometerkräfte . . . . .	7	209—234
Hiedemann, E., Ultraschall . . . . .	14	201—263
v. Hippel, A., Der elektrische Durchschlag in Gasen und festen Isolatoren . . . . .	14	79—129
Hofmann, U., Graphit und Graphitverbindungen . . . . .	18	229—256
Hopmann, J., Die Bewegungen der Fixsterne . . . . .	2	1—18
— Die Verteilung der absoluten Helligkeiten der Sterne von verschiedenem Spektraltypus . . . . .	18	1—25
Houtermans, F. G., Neuere Arbeiten über Quantentheorie des Atomkerns . . . . .	9	123—221
Hückel, E., Zur Theorie der Elektrolyse . . . . .	3	199—276
Hund, F., Molekelbau . . . . .	8	147—184
— Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen . . . . .	15	189—228
Jeffreys, Harold, The origin of the solar system . . . . .	7	1—7
Jensen, H. s. unter Fleischmann.		
Johnsen, A., Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur	1	270—297
Joos, Georg, Die sichtbaren und ultravioletten Spektren fester Körper . . . . .	18	78—98
Jordan, P., Die Lichtquantenhypothese. Entwicklung und gegenwärtiger Stand . . . . .	7	158—208
— Fortschritte der Theorie der Atomkerne . . . . .	16	47—103
Kallmann, H. und H. Mark, Der COMPTONSche Streuprozeß	5	267—325
— H. Schüler, Hyperfeinstruktur und Atomkern . . . . .	11	134—175
Katz, J. R., Die Quellung I. Teil . . . . .	3	316—404
— Die Quellung II. Teil . . . . .	4	154—213
Kienle, Hans, Die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie . . . . .	3	55—66
— Das kontinuierliche Spektrum der Sterne . . . . .	16	437—464
— Die empirischen Grundlagen des Masse-Leuchtkraft-Gesetzes . . . . .	20	89—120
Kirchner, F., Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen	11	64—133
— Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoffkerne . . . . .	13	57—88
— Die atomaren Konstanten $e$ , $m$ und $h$ . . . . .	18	26—77
Kirsch, G., Atomzertrümmerung . . . . .	5	165—191
Kneser, H. O., Der aktive Stickstoff . . . . .	8	229—257
Kohl, K., Über ungedämpfte elektrische Ultrakurzwellen	9	275—341
Kohlrausch, K.W.F., Der experimentelle Beweis für den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfallsgesetzes	5	192—212
Kohlschütter, Arnold, Spektroskopische Parallaxenforschung	12	1—35
Kopfermann, Hans, Die Bestimmung von Kernmomenten mit Hilfe der Molekularstrahlmethode . . . . .	15	229—261
Kopff, A., Das Milchstraßensystem . . . . .	2	50—81
— Probleme der fundamentalen Positionsastonomie . . . . .	8	1—24
Kossel, W., Röntgeninterferenzen aus Gitterquellen . . . . .	16	295—352
Kratzer, A., Stand der Theorie der Bandenspektren . . . . .	1	315—334
Lambrecht, H., s. unter E. Schoenberg		
Lanczos, Cornel, Die neue Feldtheorie Einsteins . . . . .	10	97—132
Landé, Alfred, Fortschritte beim ZEEMAN-Effekt . . . . .	2	147—162

	Band	Seite
Larché, K., s. unter W. Hanle		
Laski, G., Ultrarotforschung . . . . .	3	86—115
v. Laue, M., Röntgenstrahlenspektroskopie . . . . .	1	256—269
— Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form . . . . .	10	133—158
Mark, H., s. unter H. Kallmann		
— s. unter F. Eirich		
— s. unter E. Guth		
— und F. Schossberger, Die Kristallstrukturbestimmung orga- nischer Verbindungen. . . . .	16	183—236
Masing, G. und M. Polanyi, Kaltreckung und Verfestigung	2	177—245
Matossi, F., Ergebnisse der Ultrarotforschung. . . . .	17	108—163
Mattauch, J., Massenspektrographie und ihre Anwendung auf Probleme der Atom- und Kernchemie . . . . .	19	170—236
Meissner, W., Supraleitfähigkeit . . . . .	11	218—263
Meitner, Lise, Der Zusammenhang zwischen $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen	3	160—181
Meyermann, B., Die Schwankungen unseres Zeitmaßes . . . . .	7	92—113
Minkowski, R. und H. Spöner, Über den Durchgang von Elek- tronen durch Atome . . . . .	3	67—85
Müller, H., Dielektrische Verluste im Zusammenhang mit dem polaren Aufbau der Materie . . . . .	17	164—228
Noddack, I. und W., Das Rhenium . . . . .	6	333—373
Orthmann, W., Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte . . . . .	6	155—200
Paneth, Fritz, Das periodische System der chemischen Ele- mente. . . . .	1	362—403
— Über das Element 72 (Hafnium) . . . . .	2	163—176
Pease, F. G., Interferometer Methods in Astronomy . . . . .	10	84—96
Peierls, R., Elektronentheorie der Metalle . . . . .	11	264—322
Pietsch, Erich, Gasabsorption unter dem Einfluß der elektri- schen Entladung — clean up — und verwandte Er- scheinungen . . . . .	5	213—266
Plendl, H., s. unter G. Eckart		
Polanyi, M., s. unter G. Masing		
Prager, R., Die Fortschritte der Astronomie im Jahre 1921 . . . . .	1	1—25
— Willy, s. unter Hilda Geiringer		
Prey, A., Die Theorie der Isostasie, ihre Entwicklung und ihre Ergebnisse . . . . .	4	30—69
Pringsheim, Peter, Lichtelektrische Wirkung und Photolumi- neszenz . . . . .	1	335—361
— Lichtelektrische Ionisierung von Gasen . . . . .	5	146—164
Röder, H., s. unter M. Czerny		
Rompe, R. und M. Steenbeck, Der Plasmazustand der Gase	18	257—376
Rubinowicz, A. und J. Blaton, Die Quadrupolstrahlung. . . . .	11	176—217
Rupp, E., Experimentelle Untersuchungen zur Elektronen- beugung . . . . .	9	79—122
Ruska, E., s. unter B. v. Borries		
Sack, H., Dipolmoment und Molekularstruktur . . . . .	8	307—366
Schardin, Hubert, Die Schlierenverfahren und ihre Anwen- dungen . . . . .	20	303—439
Scheibe, Adolf, Genaue Zeitmessung . . . . .	15	262—309

	Band	Seite
Schiebold, E., Kristallstruktur der Silikate . . . . .	11	352—434
— Kristallstruktur der Silikate, II. Teil . . . . .	12	219—296
Schmidt, Hermann, Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper	7	342—383
Schnauder, G., Entwicklung und Stand der Parallaxenfor- schung . . . . .	2	19—49
Schoenberg, Erich, Über die Strahlung der Planeten . . . . .	5	1—46
— E. und H. Lambrecht, Interstellare Materie . . . . .	19	1—106
Schossberger, F. s. unter H. Mark		
Schüler, H., s. unter H. Kallmann		
Schulz, G. V., Kinetik der Polymerisationsprozesse . . . . .	17	367—413
Schwab, Georg-Maria, Theoretische und experimentelle Fort- schritte auf dem Gebiet der heterogenen Gasreaktionen	7	276—341
Seliger, Paul, Das photographische Meßverfahren — Photo- grammetrie . . . . .	5	47—95
— Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie, II. Teil . . . . .	6	279—332
Siegbahn, M., Messung langer Röntgenwellen mit optischen Gittern . . . . .	16	104—132
Simon, F., Fünfundzwanzig Jahre NERNST'Scher Wärmesatz	9	222—274
Smekal, Adolf, Festigkeitseigenschaften spröder Körper . . . . .	15	106—188
Sponer, H., Optische Bestimmung der Dissoziationswärme von Gasen . . . . .	6	75—103
— s. unter R. Minkowski.		
Steenbeck, M. s. unter R. Rompe.		
Steinhaus, W., Über unsere Kenntnis von der Natur der ferro- magnetischen Erscheinungen und von den magnetischen Eigenschaften der Stoffe . . . . .	6	44—74
Steinke, E. G., Die kosmische Ultrastrahlung . . . . .	13	89—147
Stracke, G., Die kleinen Planeten . . . . .	4	1—29
Strömberg, B., Die Theorie des Sterninnern und die Entwick- lung der Sterne . . . . .	16	465—534
— Elis, Unsere Kenntnisse über die Bewegungsformen im Dreikörperproblem . . . . .	4	233—242
Stuart, H. A., Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau	10	159—206
Suhrmann, R., Über den äußeren Photoeffekt an adsorbierten Schichten . . . . .	13	148—222
Thirring, Hans, Die Relativitätstheorie . . . . .	1	26—59
— Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Erster Teil: Die Entwicklung bis 1926 . . . . .	7	384—431
— und O. Halpern, Die Grundgedanken der neueren Quanten- theorie. Zweiter Teil: Die Weiterentwicklung seit 1926	8	367—508
Tomaschek, Rudolf, Die Messungen der zeitlichen Änderungen der Schwerkraft . . . . .	12	36—81
— Strukturereforchung fester und flüssiger Körper mit Hilfe der Linienfluoreszenzspektren . . . . .	20	268—302
Vegard, L., Die Deutung der Nordlichterscheinungen und die Struktur der Ionosphäre . . . . .	17	229—281
Verleger, H., Neuere Stark Effekt-Forschungen . . . . .	18	99—154
Vogt, E., Magnetismus der metallischen Elemente . . . . .	11	323—351
— H., Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne . . . . .	6	1—26
Walcher, W., Isotopentrennung . . . . .	18	155—228
Wanach, B., Die Polhöhenchwankungen . . . . .	2	82—87
Wegener, Alfred, Ergebnisse der dynamischen Meteorologie	5	96—124

	Band	Seite
Wehnelt, A., Die Oxydkathoden und ihre praktischen Anwendungen . . . . .	4	86—99
Wentzel, Gregor, Fortschritte der Atom- und Spektraltheorie . . . . .	1	298—314
Wicke, E., Trennungsenergien einzelner Bindungen . . . . .	20	1—88

## II. Sachverzeichnis.

Aggregatzustand, adsorbierter (H. Cassel) . . . . .	6	104—123
Astronomie, Fortschritte im Jahre 1921 (R. Prager) . . . . .	1	1—25
Atmosphärenschichten, höchste (J. Bartels) . . . . .	7	114—157
Atom- und Spektraltheorie, Fortschritte (Gregor Wentzel) . . . . .	1	298—314
Atomare Konstanten (F. Kirchner) . . . . .	18	26—77
Atombau und Magnetismus (W. Gerlach) . . . . .	2	124—146
Atome, Durchgang von Elektronen (R. Minkowski und H. Sponer) . . . . .	3	67—85
— und Moleküle, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck) . . . . .	2	106—123
Atomkern, Neuere Arbeiten über Quantentheorie des (F. G. Houtermans) . . . . .	9	123—221
— Hyperfeinstruktur und (H. Kallmann und H. Schüler) . . . . .	11	134—175
— Fortschritte der Theorie (P. Jordan) . . . . .	16	47—103
Atomreaktionen (K. H. Geib) . . . . .	15	44—105
Atomstrahlen (W. Gerlach) . . . . .	3	182—198
Atomzertrümmerung (G. Kirsch) . . . . .	5	165—191
Bandenspektren, Stand der Theorie (R. Kratzer) . . . . .	1	315—334
$\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen, Zusammenhang (Lise Meitner) . . . . .	3	160—181
Bindungen, Trennungsenergien einzelner (E. Wicke) . . . . .	20	1—88
Bodenschwingungen (G. Angenheister) . . . . .	15	310—364
Chemische Bindung und Quantenmechanik (Max Born) . . . . .	10	387—404
— Elemente, Periodisches System (Fritz Paneth) . . . . .	1	362—403
— Kinetik (Max Bodenstern) . . . . .	1	197—209
Comptonischer Streuprozeß (H. Kallmann und H. Mark) . . . . .	5	267—325
Dielektrische Verluste im Zusammenhang mit dem polaren Aufbau der Materie (H. Müller) . . . . .	17	164—228
Dipolmoment und Molekularstruktur (H. Sack) . . . . .	8	307—366
Dipolmomente, elektrische, von Molekülen (I. Estermann) . . . . .	8	258—306
Dissoziation, elektrolytische, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach) . . . . .	1	228—255
Dissoziationswärme von Gasen, optische Bestimmung (H. Sponer) . . . . .	6	75—103
Dreikörperproblem, Bewegungsformen (Elis Strömgren) . . . . .	4	233—242
Druck, Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen (F. Hund) . . . . .	15	189—228
Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen (Bernhard Gudden) . . . . .	3	116—159
Elektrokapillarkurve (A. Frumkin) . . . . .	7	235—275
Elektrolyse, Theorie (E. Hückel) . . . . .	3	199—276
Elektrolyte, starke, Kritische Arbeiten zu ihrer elektrostatischen Theorie (W. Orthmann) . . . . .	6	155—200
Elektrolytische Dissoziation, Neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach) . . . . .	1	228—255
— Lösungen, Struktur (H. Falkenhagen) . . . . .	14	130—200

	Band	Seite
Elektronen, Durchgang durch Atome (R. Minkowski und H. Sponer) . . . . .	3	67—85
— freie, als Sonden des Baues der Molekeln (E. Brüche)	8	185—228
— Mikroskopie hoher Auflösung mit schnellen Elektronen (B. v. Borries und E. Ruska) . . . . .	19	237—322
Elektronenbeugung, Experimentelle Untersuchungen (E. Rupp) . . . . .	9	79—122
— The Study of Surface Structure by Electron Diffraction (G. I. Finch und H. Wilman) . . . . .	16	353—436
Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen (F. Kirchner) . . . . .	11	64—133
Elektronenoptik, geometrische (E. Brüche und W. Henneberg) . . . . .	15	365—421
Elektronentheorie der Metalle (R. Peierls) . . . . .	11	264—322
Element 72 (Hafnium) (Fritz Paneth) . . . . .	2	163—176
Elemente, chemische, Periodisches System (Fritz Paneth)	1	362—403
Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoffkerne (F. Kirchner) . . . . .	13	57—88
Entwicklung der Sterne und Theorie des Sterninnern (B. Strömgren) . . . . .	16	465—534
Feldtheorie, Einsteins neue (Cornel Lanczos) . . . . .	10	97—132
Ferromagnetische Erscheinungen und magnetische Eigenschaften der Stoffe (W. Steinhaus) . . . . .	6	44—74
Ferromagnetismus (O. v. Auwers) . . . . .	16	133—182
Feste Körper, Spektren (G. Joos) . . . . .	18	78—98
Fester Körper, Gittertheorie (G. Heckmann) . . . . .	4	100—153
— Wärmestrahlung (Hermann Schmidt) . . . . .	7	342—383
— Zustandsgleichung und -begrenzung (W. Braunbek)	6	124—154
Festigkeitseigenschaften spröder Körper (Adolf Smekal)	15	106—188
Fixsterne, Bewegungen (J. Hopmann) . . . . .	2	1—18
$\gamma$ -Strahlen, Kern-, künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe) . . . . .	13	1—56
Gasabsorption unter Einfluß elektrischer Entladung (Erich Pietsch) . . . . .	5	213—266
Gasreaktionen, heterogene, theoretische und experimentelle Fortschritte (Georg-Maria Schwab) . . . . .	7	276—341
Gitterquellen, Röntgeninterferenzen aus (W. Kossel) . . . . .	16	295—352
Gittertheorie, Feste Körper (G. Heckmann) . . . . .	4	100—153
Gleichrichter und Ventile, elektrische (Güntherschulze)	3	277—315
Graphit und Graphitverbindungen (U. Hofmann) . . . . .	18	229—256
Grenzflächen, Orientierung von Molekülen (H. Freundlich)	12	82—114
Hafnium (Element 72) (Fritz Paneth) . . . . .	2	163—176
Halbleiter, elektronischer, elektrische Leitfähigkeit (B. Guden) . . . . .	13	223—256
Helligkeiten der Sterne von verschiedenem Spektraltypus (J. Hopmann) . . . . .	18	1—25
Hochmolekulare Lösungen, Viskosität (E. Guth und H. Mark)	12	115—162
Hochmolekulare Stoffe in Lösung (F. Eirich und H. Mark)	15	1—43
Hyperfeinstruktur und Atomkern (H. Kallmann und H. Schüler) . . . . .	11	134—175
Interferometer Methods in Astronomy (F. G. Pease) . . . . .	10	84—96
Interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum (Fr. Becker) . . . . .	9	1—37

	Band	Seite
<b>Interstellare Materie</b> (E. Schoenberg und H. Lambrecht)	19	1—106
<b>Ionen, Elektrische Kräfte und Wirkungen</b> (Niels Bjerrum)	5	125—145
<b>Ionisierung, lichtelektrische, von Gasen</b> (Peter Pringsheim)	5	146—164
<b>Ionenstrahlen, Erzeugung schneller Ionenstrahlen für Kernreaktionen</b> (W. Gentner)	19	107—169
<b>Ionosphäre. Die Deutung der Nordlichterscheinungen und die Struktur der Ionosphäre</b> (L. Vegard)	17	229—281
— <b>Einfluß auf die Ausbreitung kurzer Wellen</b> (W. Dieminger)	17	282—324
<b>Isostasie, Theorie und Entwicklung ihrer Ergebnisse</b> (A. Prey)	4	30—69
<b>Isotopentrennung</b> (W. Walcher)	18	155—228
<b>Kaltreckung und Verfestigung</b> (G. Masing und M. Polanyi)	2	177—245
<b>Kern-<math>\gamma</math>-Strahlen, künstliche</b> (R. Fleischmann und W. Bothe)	13	1—56
<b>Kernmomente, Bestimmung mit Hilfe der Molekularstrahlmethode</b> (Hans Kopfermann)	15	229—261
<b>Kernumwandlung, Künstliche</b> (R. Fleischmann und W. Bothe)	14	1—41
<b>Kerr-Effekt, Lichtstreuung und Molekülbau</b> (H. A. Stuart)	10	159—206
<b>Kinetik der Polymerisationsprozesse</b> (G. V. Schulz)	17	367—413
<b>Konstanten, atomare</b> (F. Kirchner)	18	26—77
<b>Kontaktpotential</b> (Alfred Coehn)	1	175—196
<b>Kosmische Strahlung, Theoretische Gesichtspunkte zur Deutung</b> (H. Euler und W. Heisenberg)	17	1—69
<b>Kosmische Ultrastrahlung</b> (E. G. Steinke)	13	89—147
— <b>Die Sekundäreffekte</b> (H. Geiger)	14	42—78
<b>Kristallisierte Stoffe, Elektrizitätsleitung</b> (Bernhard Gudden)	3	116—159
<b>Kristallphosphore</b> (K. Birus)	20	183—267
<b>Kristallstruktur, Fortschritte</b> (A. Johnsen)	1	270—297
— <b>der Silikate</b> (E. Schiebold)	11	352—434
— <b>II. Teil</b> (E. Schiebold)	12	219—296
<b>Kristallstrukturbestimmung organischer Verbindungen</b> (H. Mark und F. Schossberger)	16	183—236
<b>Kurzwellen, Ultra-, ungedämpfte elektrische</b> (K. Kohl)	9	275—341
<b>Lichtausbeute bei Stoßanregung</b> (W. Hanle und K. Larché)	10	285—324
<b>Lichtelektrische Ionisierung der Gase</b> (Peter Pringsheim)	5	146—164
— <b>Wirkung und Photolumineszenz</b> (Peter Pringsheim)	1	335—361
<b>Lichtquantenhypothese, Entwicklung und gegenwärtiger Stand</b> (P. Jordan)	7	158—208
<b>Lichtstreuung und Molekülbau, Kerr-Effekt</b> (H. A. Stuart)	10	159—206
<b>Linienfluoreszenzspektren, Strukturerforschung fester und flüssiger Körper</b> — (Rudolf Tomaschek)	20	268—302
<b>Lösung, Hochmolekulare Stoffe in</b> (F. Eirich und H. Mark)	15	1—43
<b>Lösungen, besonders hochmolekulare, Viskosität</b> (E. Guth und H. Mark)	12	115—162
— <b>Struktur elektrolytischer</b> (H. Falkenhagen)	14	130—200
<b>Magnetische Eigenschaften und ferromagnetische Erscheinungen der Stoffe</b> (W. Steinhaus)	6	44—74
<b>Magnetismus und Atombau</b> (W. Gerlach)	2	124—146
— <b>der metallischen Elemente</b> (E. Vogt)	11	323—351
<b>Masse-Leuchtkraft-Gesetz, Empirische Grundlagen</b> (Hans Kienle)	20	89—120
<b>Massenspektrographie und ihre Anwendung auf Probleme der Atom- und Kernchemie</b> (J. Mattauch)	19	170—236

	Band	Seite
Materie, Interstellare (E. Schoenberg und H. Lambrecht)	19	1—106
— unter sehr hohen Drucken und Temperaturen (F. Hund)	15	189—228
Mechanik isotroper Körper im plastischen Zustand (Hilda Geiringer und Willy Prager)	13	310—363
— statistische (Paul Hertz)	1	60—91
Messung langer Röntgenwellen mit optischen Gittern (M. Siegbahn)	16	104—132
Metalle, Elektronentheorie (R. Peierls)	11	264—322
Metallische Elemente, Magnetismus (E. Vogt)	11	323—351
Metallkunde, Röntgenforschung in der (Ulrich Dehlinger)	10	325—386
Meteorologie, dynamische, Ergebnisse (Alfred Wegener)	5	96—124
Mikroskopie hoher Auflösung mit schnellen Elektronen (B. v. Borries und E. Ruska)	19	237—322
Milchstraße, Die Rotation der (K. F. Bottlinger)	11	31—63
Milchstraßensystem (A. Kopff)	2	50—81
Molekelbau (F. Hund)	8	147—184
— Freie Elektronen als Sonden (E. Brüche)	8	185—228
Molekularstrahlmethode, Zur Bestimmung von Kernmomenten (Hans Kopfermann)	15	229—261
Molekularstruktur und Dipolmoment (H. Sack)	8	307—366
Molekülbau und Lichtzerstreuung, Kerr-Effekt (H. A. Stuart)	10	159—206
Moleküle und Atome, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck)	2	106—123
— Elektrische Dipolmomente (I. Estermann)	8	258—306
— Orientierung an Grenzflächen (H. Freundlich)	12	82—114
Nebel, galaktische und Ursprung der Nebellinien (Fr. Becker und W. Grotrian)	7	8—91
Nernstscher Wärmesatz (A. Eucken)	1	120—162
— — fünfundzwanzig Jahre (F. Simon)	9	222—274
Neutronen (R. Fleischmann und W. Bothe)	13	1—56
— langsame (R. Fleischmann und W. Bothe)	16	1—46
Nichtstationäre Schallvorgänge (H. Backhaus)	16	237—294
Nordlichterscheinungen. Die Deutung der Nordlichterscheinungen und die Struktur der Ionosphäre (L. Vegard)	17	229—281
Oberflächenstruktur, The Study of Surface Structure by electron Diffraction (G. I. Finch und H. Wilman)	16	353—436
Optische Instrumente seit ABBE, ihre Theorie (H. Boegehold)	8	69—146
Organische Verbindungen, Kristallstrukturbestimmung (H. Mark und F. Schossberger)	16	183—236
Ortho- und Parawasserstoff (L. Farkas)	12	163—218
Oxydkathoden, Praktische Anwendungen (A. Wehnelt)	4	86—99
Parallaxenforschung, Entwicklung und Stand (G. Schnauder)	2	19—49
— spektroskopische (Arnold Kohlschütter)	12	1—35
Para- und Orthowasserstoff (L. Farkas)	12	163—218
Periodisches System, chemische Elemente (Fritz Paneth)	1	362—403
Photochemie (M. Bodenstein)	1	210—227
Photoeffekt, äußerer, an adsorbierten Schichten (R. Suhrmann)	13	148—222
Photographisches Meßverfahren (Paul Seliger)	5	47—95
— — II. Teil (Paul Seliger)	6	279—332
Photolumineszenz und lichtelektrische Wirkung (Peter Pringsheim)	1	335—361

	Band	Seite
<b>Photometrie, ihre Entwicklung in diesem Jahrhundert</b>		
(E. Brodhun) . . . . .	6	231—278
<b>Planeten, kleine (G. Stracke) . . . . .</b>	4	1—29
— Strahlung (Erich Schoenberg) . . . . .	5	1—46
<b>Plasmazustand der Gase (R. Rompe und M. Steenbeck)</b>	18	257—376
<b>Plastischer Zustand, Mechanik isotroper Körper im</b> Geiringer und Willy Prager) . . . . .	13	310—363
<b>Polarer Aufbau der Materie, Dielektrische Verluste im Zusammen-</b> hang mit (H. Müller) . . . . .	17	164—228
<b>Polhöschwankungen (B. Wanach) . . . . .</b>	2	82—87
<b>Polymersitationsprozesse, Kinetik der (G. V. Schulz) . . . . .</b>	17	367—413
<b>Positionsastronomie, fundamentale (A. Kopff) . . . . .</b>	8	1—24
<b>Positronen (R. Fleischmann und W. Bothe) . . . . .</b>	13	1—56
<b>Prädissoziation und verwandte Erscheinungen (G. Herzberg)</b>	10	207—284
<b>Quadrupolstrahlung (A. Rubinowicz und J. Blaton) . . . . .</b>	11	176—217
<b>Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen von</b> Atomen und Molekülen (J. Franck) . . . . .	2	106—123
<b>Quantenhypothese, Licht-, Entwicklung und gegenwärtiger</b> Stand (P. Jordan) . . . . .	7	158—208
<b>Quantenmechanik und chemische Bindung (Max Born) . . . . .</b>	10	387—444
<b>Quantentheorie des Atomkerns, Neuere Arbeiten (F. G. Hou-</b> termans) . . . . .	9	123—221
— Grundgedanken I. Teil (Hans Thirring) . . . . .	7	384—431
— II. Teil (O. Halpern und Hans Thirring) . . . . .	8	367—508
<b>Quellung, I. Teil (J. R. Katz) . . . . .</b>	3	316—404
— II. Teil (J. R. Katz) . . . . .	4	154—213
<b>Radioaktives Zerfallsgesetz, Experimenteller Beweis für sta-</b> tistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch) . . . . .	5	192—212
<b>Radiometerkräfte, Neuere experimentelle und theoretische</b> Untersuchungen (G. Hettner) . . . . .	7	209—234
<b>Relativitätstheorie (Hans Thirring) . . . . .</b>	1	26—59
— allgemeine, Astronomische Prüfungen (Hans Kienle)	3	55—66
<b>Resonanzfluoreszenz, Magnetische Beeinflussung (W. Hanle)</b>	4	214—232
<b>Rhenium (I. und W. Noddack) . . . . .</b>	6	333—373
<b>Röntgenforschung in der Metallkunde (Ulrich Dehlinger)</b>	10	325—386
<b>Röntgeninterferenzen, Elektroneninterferenzen und (F. Kirchner)</b> . . . . .	11	64—133
— aus Gitterquellen (W. Kossel) . . . . .	16	295—352
<b>Röntgenstrahlenspektroskopie (M. v. Laue) . . . . .</b>	1	256—269
<b>Röntgenstrahleninterferenzen, Die dynamische Theorie in neuer</b> Form (M. v. Laue) . . . . .	10	133—158
<b>Röntgenwellen, Messung mit optischen Gittern (M. Siegbahn)</b>	16	104—132
<b>Schlierenverfahren, Die — und ihre Anwendungen (Hubert</b> Schardin) . . . . .	20	303—439
<b>Schwerkraft, Messung der zeitlichen Änderungen (Rudolf</b> Tomaschek) . . . . .	12	36—81
<b>Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung (H. Geiger)</b>	14	42—78
<b>Silikate, Kristallstruktur (E. Schiebold) . . . . .</b>	11	352—434
— — II. Teil (E. Schiebold) . . . . .	12	219—296
<b>Solar system, The origin (H. Jeffreys) . . . . .</b>	7	1—7
<b>Sonnenstrahlung, Veränderungen, geophysikalischer Nachweis</b> (J. Bartels) . . . . .	9	38—78
<b>Spektral- und Atomtheorie (Gregor Wentzel) . . . . .</b>	1	298—314

	Band	Seite
Spektroskopische Parallaxenforschung (Arnold Kohlschütter) . . . . .	12	1—35
Spektrien fester Körper (Georg Joos) . . . . .	18	78—98
Spektrum, kontinuierliches der Sterne (H. Kienle) . . . . .	16	437—464
Stark-Effekt-Forschungen (H. Verleger) . . . . .	18	99—154
Sterne, absolute Helligkeiten der verschiedenen Spektraltypen (J. Hopmann) . . . . .	18	1—25
— Energiequellen (E. Freundlich) . . . . .	6	27—43
— Innerer Aufbau und Entwicklung (H. Vogt) . . . . .	6	1—26
— kontinuierliches Spektrum der (H. Kienle) . . . . .	16	437—464
— Statistik der Leuchtkräfte (R. Hess) . . . . .	3	38—54
— Strahlung (A. Brill) . . . . .	3	1—37
— veränderliche (P. ten Bruggencate) . . . . .	10	1—83
Sterninneres, Theorie des Sterninneren und Entwicklung der Sterne (B. Strömgen) . . . . .	16	465—534
Sternlicht, Absorption im Weltraum und interstellare Massen (Fr. Becker) . . . . .	9	1—37
Sternsystem, lokales (Fr. Becker) . . . . .	11	1—30
Stickstoff, aktiver (H. O. Kneser) . . . . .	8	229—257
Stoßanregung, Lichtausbeute (W. Hanle und K. Larché) . . . . .	10	285—324
Streuprozeß, COMPTONSCHER (H. Kallmann und H. Mark) . . . . .	5	267—325
Strukturereforchung fester und flüssiger Körper mit Hilfe der Linienfluoreszenzspektren (Rudolf Tomaschek) . . . . .	20	268—302
Supraleitfähigkeit (W. Meissner) . . . . .	11	218—263
Surface Structure, Study by Electron Diffraction (G. I. Finch und H. Wilman) . . . . .	16	353—436
Temperatur, Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen (F. Hund) . . . . .	15	189—228
Temperaturen, tiefe, Erzeugung und Messung (F. Henning) . . . . .	2	88—105
Thermoelektrizität, Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse (C. Benedicks) . . . . .	8	25—68
Trennröhr nach CLUSIUS und DICKEI (R. Fleischmann und H. Jensen) . . . . .	20	121—182
Trennungsenergien einzelner Bindungen (E. Wicke) . . . . .	20	1—88
Ultrakurzwellen, ungedämpfte elektrische (K. Kohl) . . . . .	9	275—341
— Ausbreitung (G. Eckart und H. Plendl) . . . . .	17	325—366
Ultrarotforschung (G. Laski) . . . . .	3	86—115
— Ergebnisse der (F. Matossi) . . . . .	17	108—163
Ultrarottechnik, Fortschritte auf dem Gebiet der (M. Czerny und H. Röder) . . . . .	17	70—107
Ultraschall (E. Hiedemann) . . . . .	14	201—263
Ultrastrahlung, kosmische (E. G. Steinke) . . . . .	13	89—147
— Die Sekundäreffekte der kosmischen (H. Geiger) . . . . .	14	42—78
— Theoretische Gesichtspunkte zur Deutung der kosmischen Strahlung (H. Euler und W. Heisenberg) . . . . .	17	1—69
Ventile und Gleichrichter, elektrische (Güntherschulze) . . . . .	3	277—315
Veränderliche Sterne (P. ten Bruggencate) . . . . .	10	1—83
Verfestigung und Kaltreckung (G. Masing und M. Polanyi) . . . . .	2	177—245
Viskosität von Lösungen, besonders hochmolekularer (E. Guth und H. Mark) . . . . .	12	115—162
Wärmesatz, NERNSTSCHE (A. Eucken) . . . . .	1	120—162
— — fünfundzwanzig Jahre (F. Simon) . . . . .	9	222—274

	Band	Seite
Wärmestrahlung (F. Henning) . . . . .	1	163—174
— fester Körper (Hermann Schmidt) . . . . .	7	342—383
Wasserstoff, Para-, Ortho- (L. Farkas) . . . . .	12	163—218
Wasserstoffatome, freie, ihre Eigenschaften (K. F. Bonhoeffer) . . . . .	6	201—230
Wasserstoffisotop (Rudolf Frerichs) . . . . .	13	257—309
Wasserstoffkerne, schnelle, Elementumwandlung (F. Kirchner) . . . . .	13	57—88
Wellen, Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender (R. Grammel) . . . . .	1	92—119
— elektrische, Einfluß der Ionosphäre auf die Ausbreitung (W. Dieminger) . . . . .	17	282—324
— Ultrakurze, Ausbreitung (G. Eckart und H. Plendl) . . . . .	17	325—366
Zeemaneffekt, Fortschritte (A. Landé) . . . . .	2	147—162
Zeitbegriff, empirischer (A. v. Brunn) . . . . .	4	70—85
Zeitmaß, Schwankungen (B. Meyermann) . . . . .	7	92—113
Zeitmessung, Genaue (Adolf Scheibe) . . . . .	15	262—309
Zerfallsgesetz, radioaktives, Experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch) . . . . .	5	192—212
Zustandsgleichung und -begrenzung des festen Körpers (W. Braunbek) . . . . .	6	124—154

**Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg.**