universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie

in elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen und Mineralogen

Energetik und Verwandtschaftslehre

Küster, Friedrich W.
Thiel, Alfred

1923

Elftes Buch. Aktinochemie

urn:nbn:at:at-ubi:2-7099

Elftes Buch.

Aktinochemie.

(Die Beziehungen zwischen chemischer und strahlender Energie.)

I. Abteilung.

Die Haupteigenschaften der strahlenden Energie.

A. Elektromagnetische Strahlung.

529. Allgemeines. Übersicht über das Gebiet der elektromagnetischen Strahlung. Die strahlende Energie unterscheidet sich von allen bisher behandelten Arten der Energie grundsätzlich dadurch, daß sie ausschließlich im Zustande der Bewegung, niemals in dem der Ruhe vorkommt. Strahlende Energie kann wohl übertragen, nicht aber aufgesammelt, gespeichert werden. Sie entsteht erst im Augenblicke des Antritts ihrer Wanderung durch den Raum aus anderen Energiearten und erfährt dort, wo sie beim Auftreffen örtlich gefesselt wird, eine Umwandlung in andere Arten der Energie. Mit dieser Unrast und Unfaßbarkeit der strahlenden Energie hängt die Tatsache zusammen, daß wir kein eigenes Maß für sie haben, sondern die strahlende Energie zum Zwecke der Messung in Wärme, chemische Energie u. dgl. umwandeln müssen. Auch die subjektive Messung von Beträgen strahlender Energie mit Hilfe der dem Auge wahrnehmbaren Helligkeit beruht letzten Endes auf photochemischen Wirkungen im Augenhintergrunde.

Um das Ende des 17. Jahrhunderts entschied sich der Kampf zwischen Newtons Emissionstheorie und Huyghens' Undulationstheorie des Lichtes zugunsten der letzteren. Heute kennen wir beide Gattungen von Energiestrahlen, solche, deren Fortpflanzung auf einer Wellenbewegung im hypothetischen Lichtäther beruht: die „elektromagnetische Strahlung", die uns hier beschäftigen soll — und solche, die man als einen mit ungeheurer Geschwindigkeit sich bewegenden Strom sehr kleiner Körperchen (Korpuskeln) erkannt hat, so wie sich die Emissionstheorie Newtons (fälschlich) auch die Ausbreitung des Lichtes dachte: die Korpuskularstrahlung, die in späteren Kapiteln behandelt wird.

Die elektromagnetische Strahlung kommt in sehr mannigfaltigen Formen vor, deren Wesensverwandtschaft z. T. nicht leicht zu erkennen ist, zumal da unsere Sinne nur auf einen verschwindend kleinen Ausschnitt aus dem Gebiete dieser Strahlenarten reagieren. Im Grunde sind aber alle diese Erscheinungsformen der strahlenden Energie doch dasselbe: Transversalschwingungen des Lichtäthers, und zwar Kombinationen je einer elektrischen und einer magnetischen Welle, deren Schwingungsrichtungen zueinander und beide (wie allgemein bei Transversalschwingungen) zur Fortpflanzungsrichtung der Welle senkrecht sind.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im luftleeren Raume ist bei allen elektromagnetischen Wellen die gleiche und beträgt ~ 300000 km $= 3 \cdot 10^{10}$ cm in der Sekunde (Lichtgeschwindigkeit). Diese (für das Vakuum) konstante Größe, die mit dem Buchstaben c bezeichnet wird, spielt in den Entwicklungen der „Relativitätstheorie" (H. A. Lorentz [1904], A. Einstein [1905], H. Minkowski [1908]), auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, eine hervorragende Rolle.

Ist λ die Wellenlänge einer elektromagnetischen Schwingung und ν die Schwingungszahl (Anzahl der Schwingungen in der Sekunde; Frequenz)[1312], so gilt die Beziehung

$$\nu \cdot \lambda = c.$$

In materiellen Medien pflanzen sich elektromagnetische Wellen mit anderer Geschwindigkeit fort, als im leeren Raume, und zwar mit Geschwindigkeiten, die von der Art der Schwingung (durch die Wellenlänge im Vakuum bestimmt) und von der Natur des Mediums, in vielen Fällen auch von der Richtung der Fortpflanzung im durchstrahlten Körper, abhängen. In materiellen Medien tritt also an die Stelle der für das Vakuum geltenden Einheitlichkeit eine überaus große Mannigfaltigkeit. Sie beruht darauf, daß, während die Frequenz der Schwingung unverändert bleibt, die Wellenlänge eine individuelle Beeinflussung erfährt. So wird z. B. die Wellenlänge irgendeines einfarbigen Lichtes beim Eintritt aus dem Vakuum in ein materielles Medium kleiner, und zwar in um so höherem Maße, je größer die „optische Dichte" des Mediums ist. Diese Dinge stehen in engem Zusammenhange mit den Brechungserscheinungen (siehe Seite 54), und zwar in dem Sinne, daß das Brechungsverhältnis (der Brechungsquotient oder -koeffizient) n eines Mediums — gleich dem Quotienten der Sinus von Einfallswinkel und Brechungswinkel an der ebenen Trennungsfläche zwischen Vakuum und materiellem Medium — zugleich das Verhältnis der Geschwindigkeit der Strahlung im Vakuum zu ihrer Geschwindigkeit im materiellen Medium angibt und somit bei unveränderter Frequenz auch das entsprechende Verhältnis der Wellenlängen λ darstellt.

Einen Überblick über die bisher bekannten Arten von elektromagnetischer Strahlung gibt die Zusammenstellung auf der folgenden Seite.

Bezeichnet man in Anlehnung an die Akustik das Intervall zwischen einer gegebenen Schwingung und einer solchen von doppelter Frequenz als Oktave, so umfaßt das Gebiet der elektromagnetischen Strahlung innerhalb der bisher bekannten Grenzen rund 50 Oktaven, von denen nur eine einzige auf das für unser Auge sichtbare Gebiet entfällt.

Das Vorhandensein von Lücken zwischen dem Gebiete der Wärmestrahlung und dem der Röntgenstrahlung einerseits sowie zwischen ersterem und dem Gebiete der elektrischen Wellen anderseits beruht wohl z. T. auf der zu vermutenden besonders großen Absorptionsfähigkeit der noch unbekannten Strahlenarten, die den Nachweis solcher Strahlen außerordentlich erschwert. Anderseits ist zu berücksichtigen, daß die Art der Erzeugung der verschiedenen Strahlungsgruppen verschieden ist; es ist daher nicht besonders auffällig, wenn man mit jeder von zwei verschiedenen Methoden nicht über eine gewisse Grenze hinauskommt. Die zwischen den langwelligsten Röntgenstrahlen und dem kurzwelligsten Ultraviolett liegenden

[1312] Die Benutzung des für Schwingungszahlen sonst üblichen Formelzeichens n des „Ausschusses für Einheiten und Formelzeichen" verbietet sich hier, weil dieser Buchstabe in Spektralformeln in anderer Bedeutung gebraucht wird (siehe Kapitel 535 und 536).

Strahlungsgebiete sind zurzeit deswegen der Messung nicht zugänglich, weil ihre spektrale Zerlegung und damit ihre Trennung von anderen Strahlenarten mangels geeigneter Gitter nicht möglich ist (die künstlichen Gitter sind zu grob, die Molekulargitter zu fein).

Arten der elektromagnetischen Strahlung.

Art der Strahlung		Wellenlänge		Frequenz: Schwingungen in 1 sec
Gruppe	Untergruppe	in verschiedenen Einheiten	in cm	
Röntgenstrahlung	γ-Strahlung radioaktiver Stoffe	0,007 ÷ 0,14 $\mu\mu$	$7 \cdot 10^{-10}$ bis $1{,}4 \cdot 10^{-8}$	$4{,}3 \cdot 10^{19} \div 2{,}1 \cdot 10^{18}$
	Röntgenröhrenstrahlung	0,007 ÷ 1,23 $\mu\mu$	$7 \cdot 10^{-10}$ bis $1{,}23 \cdot 10^{-7}$	$4{,}3 \cdot 10^{19} \div 2{,}4 \cdot 10^{17}$
Noch unbekanntes Gebiet				
Wärmestrahlung (im weiteren Sinne)	Ultraviolett	20 ÷ 390 $\mu\mu$	$2 \cdot 10^{-6}$ bis $3{,}9 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{15} \div 7{,}7 \cdot 10^{14}$
	Sichtbare Strahlung (Licht)	390 ÷ 760 $\mu\mu$	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$ bis $7{,}6 \cdot 10^{-5}$	$7{,}7 \cdot 10^{14} \div 3{,}9 \cdot 10^{14}$
	Ultrarot (Wärmestrahlung im engeren Sinne)	760 $\mu\mu$ ÷ 342 μ	$7{,}6 \cdot 10^{-5}$ bis $3{,}42 \cdot 10^{-2}$	$3{,}9 \cdot 10^{14} \div 8{,}8 \cdot 10^{11}$
Noch unbekanntes Gebiet				
Elektrische Wellen	von den kürzesten Hertzschen Wellen bis zu den längsten Wellen der drahtlosen Telegraphie	2 mm ÷ etwa 10 km	$2 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{6}$	$1{,}5 \cdot 10^{11} \div 3 \cdot 10^{4}$

Erläuterung: 1 μ = 0,001 mm; 1 $\mu\mu$ = 0,001 μ = 0,000001 mm.
0,1 $\mu\mu$ = 1 Å. E. (Ångström-Einheit, im Gebiete der Wärmestrahlung im weiteren Sinne vielfach in Gebrauch).

530. Emission und Absorption. Die Strahlungsgesetze. Emission heißt der Vorgang der Ausstrahlung elektromagnetischer Wellen; wie im vorigen Kapitel bereits erörtert, folgt sie unmittelbar auf die Entstehung der strahlenden Energie, ja letztere erhält überhaupt erst durch die Emission ihre besondere Wesensart. Durch die Absorption, die in gewissem Umfange beim Auftreffen jeder Art von elektromagnetischer Strahlung auf irgendwelche materiellen Medien erfolgt, verliert die strahlende Energie, soweit sie absorbiert wird, ihren besonderen Charakter und wandelt sich in andere Energiearten um. Unter ihnen tritt regelmäßig und zumeist im größten Umfange die Wärmeenergie auf. Den Vorgang der Absorption kann man als Verminderung des Energieinhaltes der Strahlung durch Verringerung der Amplitude jeder einzelnen Schwingung auffassen. Der nicht-

absorbierte Anteil der Strahlung setzt also seinen Weg mit kleinerer Amplitude fort.

Emission und Absorption kann sich auf einen größeren Bereich von Wellenlängen erstrecken oder einzelne Wellenlängen allein oder vorzugsweise betreffen. Im ersteren Falle spricht man — innerhalb des umfaßten Gebietes — von kontinuierlicher (allgemeiner), im letzteren von selektiver (auswählender) Emission und Absorption.

Die Gesetze der Emission und Absorption sind am eingehendsten auf dem Gebiete der Wärmestrahlung im weiteren Sinne, die also u. a. auch die Lichtstrahlung umfaßt, erforscht worden. Es zeigen sich hier ursächliche Zusammenhänge mit dem Wärmeinhalte der Körper, von denen die Wärmestrahlung ausgeht (Strahler), insbesondere mit der Temperatur, aber auch mit der stofflichen und mechanischen Beschaffenheit des einzelnen Strahlers sowie des umgebenden Mediums. Unter Emissionsvermögen versteht man die von der Einheit der Oberfläche (1 cm^2) eines Strahlers in der Zeiteinheit (1 sec) ausgesandte strahlende Energie (in cal gemessen). Absorptionsvermögen heißt der beim Auftreffen auf ein materielles Medium absorbierte Bruchteil der auffallenden strahlenden Energie; das Absorptionsvermögen ist also eine unbenannte Zahl und in der Regel ein echter Bruch. Sein oberer Grenzwert ist 1 und wird in dem praktisch nur mit gewisser, allerdings sehr großer Annäherung realisierbaren Falle des „absolut schwarzen Körpers" erreicht. Dies ist also ein Körper, der jede auf ihn fallende Strahlung quantitativ verschluckt.

Befinden sich verschiedene Körper innerhalb eines von einer adiabatischen Hülle umschlossenen Raumes, so bildet sich, auch wenn anfänglich Temperaturdifferenzen vorhanden waren, auf dem Wege des Wärmeaustausches durch Leitung und Strahlung schließlich ein Gleichgewichtszustand aus, der mit dem Eintritte der Temperaturgleichheit an allen Stellen des Raumes erreicht ist.

Weiterhin treten von selbst, d. h. ohne das Hinzukommen fremder Einwirkungen, nach dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik keine neuen Temperaturdifferenzen mehr auf. In diesem Zustande allseitigen thermischen Gleichgewichtes muß durch die Oberflächeneinheit eines jeden Körpers, der sich in dem gedachten Raume befindet, ebensoviel strahlende Energie eintreten wie austreten, damit das Strahlungsgleichgewicht gewahrt bleibt. Herrscht also in dem abgeschlossenen Raume die gleichförmige Strahlungsdichte S, d. h. fällt auf jedes cm^2 irgendeiner Oberfläche innerhalb dieses Raumes vermöge allseitiger Aufstrahlung ein Betrag von S cal strahlender Energie, so muß derselbe Betrag auch umgekehrt von dieser Oberfläche unvermindert in den Raum zurückkehren, damit das Gleichgewicht erhalten bleibt. Besitzen nun die Körper K_1, K_2 und K_3 die Absorptionsvermögen A_1, A_2 und A_3, so verschlucken sie auf jedes cm^2 ihrer Oberfläche von S cal aufgestrahlter Energie die (im allgemeinen verschiedenen) Bruchteile $A_1 \cdot S$, $A_2 \cdot S$ und $A_3 \cdot S$ cal. Mithin müssen sie, damit die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist, in der Zeiteinheit auch dieselben Energiemengen durch jedes cm^2 ihrer Oberfläche ausstrahlen, d. h. es müssen ihre Emissionsvermögen E_1, E_2 und E_3 sein:

$$E_1 = A_1 \cdot S;\ E_2 = A_2 \cdot S;\ E_3 = A_3 \cdot S.$$

Daraus ergibt sich die Beziehung:

$$\frac{E_1}{A_1} = \frac{E_2}{A_2} = \frac{E_3}{A_3} = S = \text{const.}$$ (für die gegebenen Versuchsbedingungen).

Nehmen wir an, daß einer von den drei Körpern, etwa K_3, ein absolut schwarzer Körper ist, so haben wir für dessen Absorptionsvermögen $A_3 = A_s$ den Wert 1 zu setzen, und wir erhalten:

$$\frac{E_1}{A_1} = \frac{E_2}{A_2} = \frac{E_s}{A_s} = E_s\,(= S) = \text{const. (für die gegebenen Versuchsbedingungen).}$$

Die hierin liegende Gesetzmäßigkeit läßt sich in die Worte fassen:

Bei gegebener Temperatur ist das Verhältnis des Emissionsvermögens zum Asorptionsvermögen beliebiger Körper von deren Natur unabhängig und gleich dem Emissionsvermögen des absolut schwarzen Körpers unter den gleichen Versuchsbedingungen.

Dieses Gesetz gilt zunächst für die aus Strahlen der verschiedensten Wellenlängen bestehende Gesamtstrahlung. Die Notwendigkeit, daß auch die Zusammensetzung der Gesamtstrahlung aus den Einzelstrahlungen der verschiedenen Wellenlängen im Gleichgewichte erhalten bleibt (Konstanz der „Farbe" der Gesamtstrahlung), führt zu der weiteren Folgerung, daß auch für jede einzelne der beteiligten Wellenlängen λ gilt:

$$\frac{E_{1\lambda}}{A_{1\lambda}} = \frac{E_{2\lambda}}{A_{2\lambda}} = E_{s\lambda} = \text{const. (für die gegebenen Versuchsbedingungen),}$$

d. h. es gilt die Konstanz des Verhältnisses von Emissionsvermögen zu Absorptionsvermögen und seine Übereinstimmung mit dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers auch für jede einzelne Wellenlänge.

Man kann weiterhin auch schreiben: $E_{s\lambda} = f\,(T, \lambda)$, d. h. das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers für monochromatische Strahlung ist (bei Konstanz des umgebenden Mediums) eine Funktion von Temperatur und Wellenlänge, dagegen unabhängig von der stofflichen Beschaffenheit des schwarzen Körpers. Die vorstehenden Gesetzmäßigkeiten sind als Kirchhoffsches Gesetz bekannt.[1313]

Aus ihm ergibt sich die durch die Erfahrung allenthalben bestätigte Folgerung, daß diejenigen Wellenlängen, die ein Körper bevorzugt emittiert, von ihm auch vorzugsweise absorbiert werden. Es sei hier nur an die bekannte Erscheinung der Umkehrung von Spektrallinien erinnert, wie sie etwa in den Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums zum Ausdruck kommt.

Aus Vorstehendem erhellt die Wichtigkeit einer genauen Kenntnis der Strahlung des absolut schwarzen Körpers[1314]. Diese bedeutsame thermodynamische Grundlage ist durch umfangreiche Experimentaluntersuchungen festgelegt worden.[1315]

Es ist eine alte Erfahrungstatsache, daß ein Körper bei gleicher Temperatur um so heller strahlt, je dunkler er im kalten Zustande ist. Hierher gehört die wohlbekannte Erscheinung, daß ein Rußfleck am Boden eines Porzellantiegels längst schon deutliche Rotglut zeigt, wenn das Porzellan noch keine Spur von Glühen erkennen läßt. Die Erklärung liegt natürlich darin, daß ein Körper unter sonst gleichen Bedingungen ein um so größeres

---

[1313] G. Kirchhoff, Pogg. Ann. *109*, 275 (1860); E. Pringsheim, Verh. d. d. Phys. Ges. *3*, 81 (1901).

[1314] Die „Schwärze" eines reellen Körpers ist nicht unabhängig von der Wellenlänge der auf ihn fallenden Strahlung; sie kann gegenüber kurzwelliger Strahlung praktisch vollkommen, gegenüber langwelliger Strahlung aber nur sehr unvollkommen sein.

[1315] Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Es sei auf die physikalische Literatur verwiesen, insbesondere auf M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 13. Aufl. (Barth, Leipzig, 1919).

Emissionsvermögen besitzt, je größer sein Absorptionsvermögen ist, d. h. je mehr sich sein Verhalten dem des absolut schwarzen Körpers nähert.

Die Erfahrung, daß ein Körper um so mehr strahlende Energie aussendet, je höher seine Temperatur ist, findet ihren quantitativen Ausdruck im Strahlungsgesetz von STEFAN-BOLTZMANN[1316], dessen erste exakte Prüfung und Bestätigung von O. LUMMER und E. PRINGSHEIM[1317] herrührt.

Danach steigt das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers proportional der 4. Potenz der absoluten Temperatur. Wenn die von 1 cm^2 Oberfläche in der Sekunde ausgestrahlte Energie aller Wellenlängen in absolutem Maße (erg) gemessen wird, beträgt der Proportionalitätsfaktor $5{,}76 \cdot 10^{-5}$. Die Strahlungsgleichung lautet[1318]:

$$E_s \overset{\infty}{\underset{0}{\Sigma}} \lambda = \sigma \cdot T^4 = 5{,}76 \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$$

σ heißt die Strahlungskonstante.

Einen Überblick über die Energiebeträge, die gemäß dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetze bei verschiedenen Temperaturen emittiert werden, gibt die folgende Tabelle, deren Angaben auch der graphischen Darstellung in Fig. 177 zugrunde liegen.

Emissionsvermögen des schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur		Emissionsvermögen $\left(E_s \overset{\infty}{\underset{0}{\Sigma}} \lambda\right)$ $\left(\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{sec}}\right)$	$\log E_s \overset{\infty}{\underset{0}{\Sigma}} \lambda$
t^0	T^0		
— 273	0	0	$-\infty$
— 261,5	11,5	1	0
— 173	100	$5{,}76 \cdot 10^3$	3,8
0	273	$3{,}20 \cdot 10^5$	5,5
100	373	$1{,}11 \cdot 10^6$	6,0
500	773	$2{,}06 \cdot 10^7$	7,3
1000	1273	$1{,}52 \cdot 10^8$	8,2
1500	1773	$5{,}69 \cdot 10^8$	8,75
2000	2273	$1{,}54 \cdot 10^9$	9,2
3000	3273	$6{,}61 \cdot 10^9$	9,8
4000	4273	$1{,}92 \cdot 10^{10}$	10,3
5000	5273	$4{,}45 \cdot 10^{10}$	10,6
6000	6273	$8{,}92 \cdot 10^{10}$	10,9

Die Tabelle läßt erkennen, daß das Emissionsvermögen mit steigender Temperatur anfangs rasch, später jedoch langsamer ansteigt.

Erwähnt sei hier auch, daß das Emissionsvermögen von einer etwaigen Rückstrahlung von benachbarten Körpern unabhängig ist, d. h. abgegebene und empfangene Strahlung sich streng additiv verhalten (die empfangene ist dabei natürlich mit negativem Vorzeichen zu versehen). Die in der

[1316] J. STEFAN, Wien. Ber. *79*, 391 (1879); L. BOLTZMANN, Wied. Ann. *22*, 291 (1884).
[1317] Wied. Ann. *63*, 395 (1897); Ann. d. Phys. [4] *3*, 159 (1900); Verhandl. d. d. Phys. Ges. *1*, 23; 215 (1899); *2*, 168 (1900). Siehe auch Ann. d. Phys. [4], *3*, 283 (1900); *4*, 225 (1901).
[1318] Das Symbol $E_s \overset{\infty}{\underset{0}{\Sigma}} \lambda$ bedeutet, daß die Strahlung des schwarzen Körpers für alle Wellenlängen von $\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$ gemeint ist. Der Zahlenwert von σ nach W. GERLACH (S. 137), Fußnote 1324.

obigen Tabelle angegebenen Werte entsprechen dem Energieverlust des schwarzen Körpers in einer absolut kalten Umgebung (und im Vakuum). Im Falle einer warmen Umgebung ist für den Energieverlust die Temperaturdifferenz gegen die Umgebung maßgebend. Es gilt dann, wenn T_s die absolute Temperatur des schwarzen Körpers, T_u die seiner Umgebung ist, die Gleichung

$$E_{s\sum_0^\infty\lambda} = \sigma \cdot (T_s^4 - T_u^4).$$

Figur 177 enthält die graphische Darstellung des Stefan-Boltzmann-schen Gesetzes. Aus zeichnerischen Gründen sind anstelle der E-Werte deren Logarithmen eingetragen.

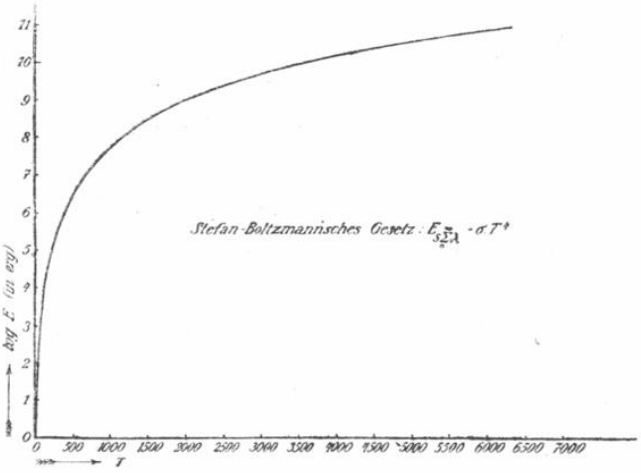


Fig. 177.

Nichtschwarze Körper emittieren bei gleicher Temperatur schwächer als schwarze Körper. Trifft diese Verringerung der Emission Strahlen aller Wellenlängen in gleichem Maße (gleiche prozentische Abnahmen), so spricht man von grauen Körpern. Ihre Strahlung läßt sich durch die Gleichung

$$E_{gr\sum_0^\infty\lambda} = a \cdot \sigma \cdot T^4$$

darstellen, wobei $a < 1$ ein der einzelnen Körperart eigentümlicher Faktor ist. a ist selbst Temperaturfunktion und pflegt bei steigender Temperatur gegen den Wert 1 zu konvergieren. Das bedeutet also, daß das Verhalten grauer Körper bei höheren Temperaturen sich mehr und mehr dem des schwarzen Körpers nähert.

Temperaturänderung beeinflußt aber die Emission des schwarzen Körpers nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ: die Verteilung der ausgestrahlten Energie auf die verschiedenen Spektralbereiche wird verschoben. Hiermit hängt die alltägliche Erfahrung zusammen, daß auf die Erscheinung der Rotglut bei steigender Temperatur die Gelbglut und schließlich die Weißglut folgt, d. h. das anfängliche Überwiegen des langwelligen Endes im Spektrum der emittierten sichtbaren Strahlung mehr und mehr schwindet.

Die Änderung der Energieverteilung im Spektrum der „schwarzen Strahlung" gehorcht folgenden beiden experimentell festgestellten „Verschiebungsgesetzen":

1. Bei jeder Temperatur zeigt das Spektrum der Strahlung ein Maximum der Strahlungsintensität. Seine Lage verschiebt sich bei steigender Temperatur nach der Richtung kleinerer Wellenlängen, und zwar gemäß der Gleichung

$$\lambda_{max.} \cdot T = \text{const.} = b = 0{,}292 \text{ cm grad.}$$

Bei 1000^0 abs. ist also z. B. $\lambda_{max.} = \frac{0{,}292}{1000}$ cm $= 2{,}92\ \mu$, d. h. das Maximum der Emission liegt im Ultrarot, und als diejenige Temperatur, bei der das Strahlungsmaximum die langwellige Grenze des sichtbaren Spektrums, $0{,}76\ \mu = 7{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm, erreicht, berechnet sich eine absolute Temperatur von

$$T = \frac{0{,}292}{7{,}6 \cdot 10^{-5}} = 3842^0.$$

2. Die Strahlungsintensität in diesem Strahlungsmaximum ist proportional der 5. Potenz der absoluten Temperatur:

$$E_{\lambda_{max.}} = K \cdot T^5.$$

Eine thermodynamische Herleitung der vorstehenden Gesetzmäßigkeiten versuchte das Wiensche Verschiebungsgesetz[1319], das für die zu einer bestimmten Wellenlänge gehörige Strahlungsintensität E_λ die Beziehung

$$E_\lambda = \frac{c^2}{\lambda^5} \cdot F\left(\frac{\lambda \cdot T}{c}\right)$$

einführt. Die Funktion des Klammerausdrucks war zunächst noch unbestimmt. Jedoch gestattet schon diese unentwickelte Form einer Strahlungsgleichung die theoretische Ableitung der obigen beiden Gesetze.

Für die Funktion $F\left(\frac{\lambda \cdot T}{c}\right)$ fand W. Wien[1320] mit Hilfe einer dem Maxwellschen Gesetze (für die Verteilung der Geschwindigkeiten bei der Wärmebewegung der Gasmolekeln) analogen Überlegung den Wert $c_1 \cdot e^{-\frac{c}{c_2 \cdot \lambda \cdot T}}$, worin c die Lichtgeschwindigkeit, e die Basis der natürlichen Logarithmen, c_1 und c_2 besondere Konstanten sind.

Es ergibt sich hieraus

$$E_\lambda = \frac{c^2 \cdot c_1}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{c_2 \cdot \lambda \cdot T}{c}} \text{ (Wiensches Strahlungsgesetz).}$$

Zu demselben Ergebnis führte auch eine auf etwas anderem Wege unternommene Ableitung der Strahlungsformel durch M. Planck.[1321]

Daß das Wien-Planck sche Strahlungsgesetz die tatsächlichen Verhältnisse nicht streng richtig wiedergibt, zeigten Abweichungen zwischen den nach diesem Gesetze berechneten und den gemessenen Emissionsvermögen, die sich bei großen Werten des Produktes $\lambda \cdot T$ ergeben.

Anderseits versagte das gleichfalls theoretisch abgeleitete, durch die Gleichung

$$E_\lambda = \frac{\lambda^4}{c \cdot K \cdot T}$$

dargestellte Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz[1322], das sich im Gebiete großer $\lambda \cdot T$-Werte bewährte, durchaus bei tiefen Temperaturen und hohen Frequenzen, d. h. kleinen $\lambda \cdot T$-Werten.

[1319] Wied. Ann. *52*, 132 (1894). — [1320] Wied. Ann. *58*, 662 (1896).

[1320] Ann. d. Phys. [4], *1*, 69; 719 (1900).

[1321] Lord Rayleigh, Phil. Mag. [5], *49*, 539 (1900); J. H. Jeans, Phil. Mag. [6], *17*, 229; 773; *18*, 209 (1909).

Die Größe E_λ des WIEN-PLANCKschen Strahlungsgesetzes hat die Bedeutung des Differentialquotienten der von 1 cm^2 in 1 sec emittierten Energie nach der Wellenlänge und gilt ferner nur für geradlinig polarisierte Strahlung, sowie für eine von jedem Punkte der Flächeneinheit aus nur in einen Raumwinkel von der Öffnung 1 fallende Strahlung. Um den entsprechenden Wert für unpolarisierte Strahlung zu erhalten, muß man also E_λ verdoppeln, und wenn die von der Oberflächeneinheit nach allen Richtungen des Außenraumes gehende Strahlung berücksichtigt werden soll, noch mit dem Faktor π multiplizieren. Zu endlichen Energiebeträgen gelangt man dabei erst durch Integration über einen bestimmten Wellenlängenbereich, also z. B. durch Auswertung des Integrals

$$2\pi \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda \cdot d\lambda \ ,$$

d. h. durch Messung des Emissionsvermögens zwischen den Wellenlängen λ_2 und λ_1. Bei der experimentellen Ermittelung der Größe E_λ durch Auffangen der Strahlung innerhalb eines bestimmten Spektralgebietes ist daher auf die endliche Breite des aufgefangenen Spektralausschnitts Rücksicht zu nehmen. Ist der Ausschnitt genügend schmal, d. h. das benutzte $\Delta\lambda$ genügend klein, so findet man E_λ als Quotienten $\frac{E}{\Delta\lambda}$ [1322] aus gemessenem Energiebetrage (E) und Ausschnittbreite ($\Delta\lambda$). Die Dimension von E_λ ist also $\frac{\text{Emissionsvermögen}}{\text{Länge}}$, und sein Wert ergibt sich zu $10^4 \cdot \frac{E}{\Delta\lambda}$ erg cm^{-3} sec^{-1}, falls die Wellenlängen in μ, zu $10^7 \cdot \frac{E}{\Delta\lambda}$ erg cm^{-3} sec^{-1}, falls sie in $\mu\mu$ gemessen werden und E in absoluten Einheiten (erg) ausgedrückt wird.

Um E_λ als Funktion von Temperatur und Wellenlänge zu ermitteln, mißt man entweder die spektrale Energieverteilung bei konstant gehaltener Temperatur (Isothermen der Strahlung), bestimmt also die Teilfunktion $E_{(T)\lambda} = f(\lambda)$, d. h. die Abhängigkeit des Emissionsvermögens (oder richtiger: seines Differentialquotienten nach der Wellenlänge) von der Wellenlänge, oder aber bei konstanter Wellenlänge (homogener oder monochromatischer Strahlung) die Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Temperatur (Isochromaten der Strahlung):

$$E_{(\lambda)} = \varphi(T).$$

Die Isochromaten zeigen im wesentlichen einen Verlauf nach Art der Kurven des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes (Figur 177). Von größerem Interesse ist der Verlauf der Strahlungsisothermen, weil in ihnen ganz augenfällig die spektrale Energieverteilung und deren Verschiebung bei Temperaturänderung zum Ausdruck kommt. Die Figur 178 gibt eine Reihe von Isothermen der „schwarzen Strahlung" nach den Untersuchungen von LUMMER und PRINGSHEIM[1323] wieder. Die als „berechnet" eingetragenen Kurvenpunkte sind nach der WIENschen Strahlungsgleichung ermittelt. Die bei großen Wellenlängen und hohen Temperaturen vorhandenen Abweichungen der berechneten von den gemessenen Werten sind deutlich zu erkennen. Die Ordinatenwerte sind in willkürlichen Einheiten gemessen.

[1322] Auf den Faktor 2π ist hierbei noch nicht Rücksicht genommen.
[1323] Verhandl. d. d. Phys. Ges. *1*, 217 (1899); Ann. d. Phys. [4] 6, 200 (1901).

Die schraffierten Bezirke entsprechen bestimmten Absorptionsbanden der Gase der Atmosphäre. Die Breite des zur Energiemessung (gemessene Energie $= E_\lambda \cdot \Delta\lambda$) jedesmal ausgeblendeten Spektralbereichs entspricht etwa einer Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ von 0,1 μ oder $^1/_{55}$ des Gesamtumfangs des durchgemessenen Spektrums.

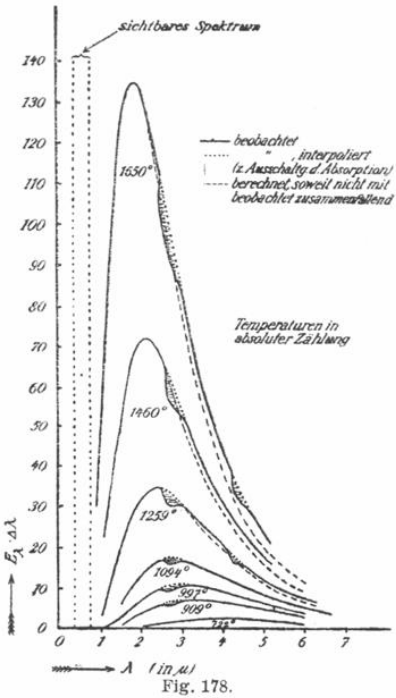


Fig. 178.
Energieverteilung im Spektrum der Strahlung des schwarzen Körpers.

531. Normale Temperaturstrahlung und Lumineszenz. Optische Pyrometrie. Das in Figur 178 dargestellte Isothermenbild ist charakteristisch für die normale Energieverteilung im Spektrum eines kontinuierlich strahlenden Körpers. Schwarze Körper strahlen quantitativ nach den Daten des dort gegebenen Diagramms, graue strahlen mit Intensitäten, die sich durch Verkleinerung aller Ordinaten der gleichen Isotherme in demselben Maßstabe ergeben. An der spektralen Energieverteilung ändert sich durch diese allgemeine Verringerung natürlich nichts.

Nun gibt es aber eine große Zahl von Stoffen, die nicht in dieser normalen Weise strahlen, sondern gewisse Spektralgebiete bevorzugen. Wenn man die in normaler Weise zusammengesetzte „schwarze" oder „graue" Strahlung, soweit sie in das sichtbare Gebiet fällt, als „weißes" Licht bezeichnet, so wird man die anomale Strahlung, falls sie auch im sichtbaren Gebiet Abweichungen von der normalen Energieverteilung zeigt, zweckmäßig „farbige" oder „bunte" Strahlung nennen. Für diese Art von Lichtemission ist auch der Ausdruck Lumineszenz gebräuchlich.

Aus der Figur 178, in der das Gebiet des sichtbaren Spektrums durch zwei punktierte Linien kenntlich gemacht ist, ergibt sich deutlich, ein wie kleiner Bruchteil der emittierten Gesamtenergie innerhalb der hier in Frage

kommenden Temperaturgrenzen auf das sichtbare Spektrum entfällt: die Isothermen, die man sich zu diesem Zwecke durch Extrapolation nach links verlängert denken muß, treten erst ganz unten in den Bereich des sichtbaren Spektrums ein. Dabei fällt bei allen Temperaturen unterhalb 3842° die Strahlungsenergie vom roten nach dem violetten Ende des Spektrums zu ab (s. oben S. 1267). Mit der Empfindlichkeit des menschlichen Auges gegen die verschiedenen Farben des Spektrums hängt es zusammen, daß beim allmählichen Hineinrücken der Isothermen in den sichtbaren Spektralbereich, wie es beim Steigen der Temperatur stattfindet, zunächst die Empfindung des Rot überwiegt (Rotglut), dann das gelbe Licht im wesentlichen den Eindruck bestimmt (Gelbglut) und schließlich bei genügender Intensität auch der kurzwelligen Spektralbezirke der Eindruck des reinen Weiß entsteht (Weißglut).

Erfahrungsgemäß läßt ein schwarzer Körper erst von etwa 525° Celsius aufwärts farbiges Leuchten (Rotglut) erkennen. Tritt also irgendwo unterhalb 525° farbiges und insbesondere nicht rein rotes Leuchten auf, so hat diese Erscheinung jedenfalls nicht rein thermische Ursachen; es handelt sich dann nicht um ein Temperaturleuchten (thermaktinisches Licht), sondern um eine auf andere Energiequellen zurückgehende (allaktinische) Leuchterscheinung: Lumineszenz. Ebenso muß in allen den Fällen von Lumineszenz gesprochen werden, in denen die spektrale Zusammensetzung des emittierten Lichtes nicht der normalen Strahlung der schwarzen oder grauen Körper entspricht, wenn also z. B. die kurzwelligen Spektralbezirke verhältnismäßig zu stark vertreten sind. Ein Beispiel dieser Art ist das grünlich-gelbe Leuchten des glühenden Auerstrumpfes. Die bevorzugte (selektive) Emission im Grüngelb ist hier allerdings nur durch die Erhitzung der strahlenden Körper bedingt und wird darum Thermolumineszenz genannt.

Ausgezeichnete Beispiele selektiver Emission, die an das Verhalten der schwarzen Körper nicht entfernt mehr erinnern, liefern die leuchtenden Gase und Dämpfe, deren Lichtemission freilich gewöhnlich auf anderem Wege als durch Erhitzung hervorgerufen wird.

Die Betrachtung der Figur 178, welche lehrt, eine wie verschwindend geringe Ausbeute an sichtbarer Strahlung die gewöhnlich benutzten, kontinuierlich leuchtenden künstlichen Lichtquellen liefern, weist uns zugleich auf die große Bedeutung der Lumineszenzerscheinung für die Leuchttechnik hin. Das zu lösende Problem ist die Gewinnung einer möglichst hohen Energieausbeute in Gestalt sichtbarer Strahlung bei möglichst tiefer Temperatur (kaltes Leuchten). Hier ist die Natur der menschlichen Technik weit voraus, wie ein Blick auf die erstaunliche Lichtentwickelung mancher Lebewesen zeigt.

Die Kenntnis der Strahlungs-Isochromaten liefert die Grundlage für die Messung der Temperatur glühender Körper durch Bestimmung der Helligkeit des von ihnen emittierten Lichtes bestimmter Frequenz: optische Pyrometrie. In der Praxis (optisches Pyrometer von H. Wanner) wird die Intensität der roten Strahlung durch Vergleichung ihrer Helligkeit mit der gleichartigen Strahlung einer geeichten Lichtquelle gemessen. Man verfährt dabei so, daß man bestimmt, wie weit die zu messende Strahlung geschwächt werden muß, damit sie die gleiche Helligkeit gibt wie die Vergleichslichtquelle.

532. Plancksche Strahlungsgleichung. Quantentheorie.[1324] Die im Kapitel 530 besprochenen Strahlungsgleichungen von WIEN-PLANCK einerseits und von RAYLEIGH-JEANS anderseits geben die tatsächlichen Verhältnisse nur unvollkommen wieder, ergänzen sich aber gegenseitig in gewisser Weise. Die allgemeine Lösung des Grundproblems gelang endlich M. PLANCK[1325] durch die Aufstellung einer neuen Strahlungsgleichung auf grundsätzlich neuen Voraussetzungen. Seine früheren Ableitungen fußten auf der Einführung eines dynamischen Gleichgewichts zwischen der Schwingungsenergie körperlicher Systeme (Oszillatoren) und der auf sie auftreffenden und von ihnen wieder ausgehenden strahlenden Energie. Dabei wurde für Zu- und Abnahme der Energie eines Oszillators keinerlei beschränkende Bedingung angenommen. Nunmehr aber legte PLANCK seinen Rechnungen die Annahme zugrunde, daß der Energieinhalt eines schwingenden Systems sich nur um Beträge ändern kann, welche das Einfache oder ein ganzzahliges Vielfaches bestimmter Energieeinheiten, der sogenannten Energiequanten, ausmachen. Diese Quanten sollen anderseits nur in einer monochromatischen Strahlung gleich groß und bei Strahlung verschiedener Wellenlängen der Frequenz proportional sein. Es soll also, wenn q den Energiequant, ν die Schwingungszahl bedeutet, die Beziehung gelten

$$q = h \cdot \nu,$$

wobei h eine universelle Konstante ist.

Indem sich nun PLANCK diese Quanten, deren Werte ja eine ebensogroße Mannigfaltigkeit zeigen müssen wie die Schwingungszahlen, nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit auf die einzelnen Oszillatoren verteilt denkt, und zwar so, daß der schließliche Verteilungszustand eine maximale Wahrscheinlichkeit besitzt, gelangt er gleichzeitig zu einer Beziehung zwischen diesem Verteilungszustande und der Temperatur. Grundlage für diese Verknüpfung bildet ein von L. BOLTZMANN[1326] entwickelter Zusammenhang zwischen Wahrscheinlichkeit und Entropie, und da die Entropie eines in (innerer) Wärmebewegung befindlichen Systems ja eine Temperaturfunktion ist (siehe Seite 830), so ergibt die Kombination dieser verschiedenen Überlegungen das Gesetz der Normalverteilung der Energie im Spektrum des schwarzen Körpers, d. h. die Auflösung der unentwickelten Funktion

$$F\left(\frac{\lambda \cdot T}{c}\right) \text{ in der Gleichung } E_\lambda = \frac{c^2}{\lambda^5} \cdot F\left(\frac{\lambda \cdot T}{c}\right).$$

PLANCKS Strahlungsgleichung lautet:

$$E_\lambda = \frac{h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot c}{k \cdot \lambda \cdot T}} - 1}.$$

Hierin bedeutet h (wie schon erwähnt) eine universelle Konstante, deren Dimension Energie × Zeit ist. Sie heißt das „PLANCKsche Wirkungsquantum" und hat nach den sichersten Messungen den Wert $(6{,}53 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-27}$ erg sec.

[1324] Außer dem in Fußnote 1315 genannten Werke sei folgende Sonderliteratur über diesen Gegenstand genannt: Die Theorie der Strahlung und der Quanten (Abhandlungen der deutschen Bunsengesellschaft, Nr. 7, herausgegeben von A. EUCKEN, Knapp, Halle, 1914); F. REICHE, Die Quantentheorie (Springer, Berlin, 1921); W. GERLACH, Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie (Sammlung Vieweg, Heft 58, 1921).

[1325] Verh. d. d. Phys. Ges. *2*, 202; 237 (1900); Ann. d. Phys. [4], *4*, 553; 564 (1900); *6*, 818 (1901); 9, 629 (1902).

[1326] Wiener Akad. Ber. [II] *76*, 373 (1877).

Auch k, die „Boltzmannsche Entropiekonstante", ist eine universelle Konstante und hat[1327] den Zahlenwert $1{,}371 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$. Die übrigen Zeichen haben die uns bereits bekannte Bedeutung.

k stellt die einer Temperaturänderung von 1^0 entsprechende Änderung des Inhaltes an kinetischer Energie für zwei „Freiheitsgrade" bei der Wärmebewegung einer einzelnen Molekel dar, ist also gleich dem Quotienten $\frac{R}{N}$ aus Gaskonstante (R) und Avogadoscher Zahl (N = Anzahl der Molekeln in einem Mol).

Hierauf beruht die Bedeutung der Messung von k aus aktinischen Größen für die Bestimmung von N, auf die an anderer Stelle (S. 1169) hingewiesen wurde. Rechnet man anderseits mit dem Ergebnis der sichersten direkten Bestimmung des elektrischen Elementarquantums (Ladungswert des Elektrons), nämlich mit dem Werte $\epsilon = 1{,}591 \cdot 10^{-19}$ Coulombs, so erhält man $N = \frac{F}{\epsilon} = \frac{96500}{1{,}591 \cdot 10^{-19}} = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ und hieraus $k = \frac{R}{N} = \frac{8{,}315 \cdot 10^7}{6{,}06 \cdot 10^{23}}$ $\frac{\text{erg}}{\text{grad}} = 1{,}371 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$, wie oben angegeben. Dieses indirekte Verfahren zur Bestimmung der Konstante k ist noch zuverlässiger als ihre Herleitung aus Strahlungswerten[1328].

Die Plancksche Strahlungsgleichung enthält die Gleichungen von Wien-Planck und von Rayleigh-Jeans als Sonderfälle. Sie gestattet ferner die Herleitung der Strahlungskonstante σ des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes, sowie der Konstante b des Wienschen Verschiebungsgesetzes, endlich auch die Berechnung der Strahlungsintensität im spektralen Strahlungsmaximum ($E_{\lambda\ \text{max.}} = K \cdot T^5$).

Zur Ableitung der Konstante σ ist das Integral

$$E_s \sum_{\epsilon}^{\infty} \lambda = 2\pi \int_0^{\infty} E_\lambda \cdot d\lambda = 2\pi \int_0^{\infty} \frac{c^2 \cdot h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c \cdot h}{k \cdot \lambda \cdot T}} - 1} \cdot d\lambda$$

zu bilden. Es hat den Wert[1329]

$$E_s \sum_{\epsilon}^{\infty} \lambda = \frac{2\pi^5 \cdot k^4 \cdot T^4}{15\, c^2 \cdot h^3} = 5{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot T^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}},$$ d. h. es ist

$$\sigma = 5{,}75 \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2\, \text{sec}\, \text{grad}^4}.$$

Die Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Mittelwerte[1330] $\sigma = 5{,}8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{cm}\, \text{sec}^2\, \text{grad}^4}$ ist vorzüglich.

Die Stelle maximaler Strahlungsintensität im Spektrum, $\lambda_{max.}$, findet man durch Auswertung des Differentialquotienten

$$\frac{d E_\lambda}{d \lambda} = 0 \text{ (Maximumbedingung, s. S. 789).}$$

[1327] Nach W. Gerlach, l. c. (siehe Fußnote 1324), S. 136.

[1328] In diesem Sinne erfährt also die auf S. 1169 gemachte Angabe noch eine Verbesserung: $\frac{F}{N} = \frac{9{,}65 \cdot 10^4}{6{,}06 \cdot 10^{23}} = 1{,}59 \cdot 10^{-19}$ Coulombs.

[1329] Siehe F. Reiche, l. c. (Fußnote 1324), S. 13, 31; M. Planck, l. c. (Fußnote 1315), S. 165.

[1330] Vgl. F. Reiche, l. c. (Fußnote 1324), S. 165, 166). Die Werte der verschiedenen Autoren liegen zwischen 5,30 und 6,51.

Es ergibt sich, daß diese Bedingung erfüllt ist, wenn der Exponent $\frac{c \cdot h}{k \cdot \lambda \cdot T}$ den Wert 4,9651 annimmt[1331]. Es gilt dann

$$\lambda_{max.} \cdot T = b = \frac{c \cdot h}{4{,}9651 \cdot k} = 0{,}288 \text{ cm grad.}$$

Aus der experimentell gefundenen Gestalt der Strahlungsisothermen hat sich ein Mittelwert von $b = 0{,}292 \pm 0{,}001$ ergeben.[1330]

Auch hier ist also die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung sehr gut.

Endlich liefert die Einführung von $\lambda_{max.}$ in die Plancksche Strahlungsgleichung die Beziehung

$$E_{\lambda_{max.}} = \frac{c^2 \cdot h}{\lambda^5_{max.}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c \cdot h}{k \cdot \lambda_{max.} \cdot T}} - 1} = \frac{c^2 \cdot h \cdot T^5}{(0{,}288)^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c \cdot h}{0{,}288\, k}} - 1} =$$

$$2{,}13 \cdot 10^{-5} \cdot T^5 \frac{erg}{cm^3 sec} = K \cdot T^5 \frac{erg}{cm^3 sec}$$

und $K = 2{,}13 \cdot 10^{-5} \frac{erg}{cm^3 sec\ grad^5}$.

Die Leistungen der Planckschen Theorie sind also ganz außerordentlich.

Ungeahnte und geradezu erstaunliche Erfolge hat aber die ihr zugrunde liegende Hypothese der in Energiequanten erfolgenden Emission für die Erkenntnis des Zusammenhanges zwischen den Strahlungsvorgängen und dem Bau der Atome gebracht. So ist die Quantentheorie zu einem Eckpfeiler des Gebäudes der neueren Forschung auf dem Gebiete der Atom- und Molekularphysik geworden und steht darum unter den wissenschaftlichen Leistungen der letzten Jahrzehnte mit in vorderster Reihe.

Während Planck ursprünglich die Annahme eingeführt hatte, daß sowohl die Emission als auch die Absorption der strahlenden Energie „quantenhaft" erfolge, hat er sich später auf die Annahme quantenhafter Emission beschränkt und für die Absorption den kontinuierlichen Vorgang zugelassen, weil die grundsätzliche Einführung quantenhafter Absorption zu schwerwiegenden Widersprüchen mit der Erfahrung führt.

Dagegen ist gerade das Festhalten an der Annahme quantenhafter Absorption in Fällen photochemischer Wirkung zur Grundlage der neueren Photochemie geworden, wie an anderer Stelle noch ausführlich erörtert werden wird.

533. Die Absorption der strahlenden Energie. Lambert-Beersches Gesetz. Beim Durchgange durch irgendwelche materiellen Medien erleidet die Intensität der elektromagnetischen Strahlung eine Verminderung, indem die Amplitude der Schwingungen abnimmt. Diese Erscheinung rührt von der Umwandlung strahlender Energie in andere Energieformen her. Neben der Umwandlung in chemische Energie (bei den photochemischen Prozessen) kommt vor allen Dingen die Umwandlung der Energie der elektromagnetischen Wellen in kinetische Energie der Molekularbewegung, d. h. in Wärme, in Betracht. Dieser aus irgendeiner der genannten Ursachen herrührende Verbrauch der strahlenden Energie heißt ihre Absorption.

[1331] M. Planck, l. c. (Fußnote 1315), S. 165.

Sie kann alle Frequenzen in gleichem oder in kontinuierlich verändertem Verhältnis treffen und heißt dann allgemeine (gleichförmige oder ungleichförmige) Absorption oder bestimmte Frequenzen ausgesprochen bevorzugen: selektive (auswählende) Absorption.

Tritt letztere im sichtbaren Spektralgebiet auf, so entsteht diejenige Veränderung der spektralen Zusammensetzung des weißen Lichtes, die wir als Farbigkeit empfinden. Die Tiefe (Sättigung) eines Farbtons wird durch die größere oder geringere Vollständigkeit der selektiven Absorption bedingt.

Gleichförmig allgemein absorbierende homogene Medien erscheinen in der Durchsicht farblos, wenn ihre Absorption schwach ist, grau mit immer stärkeren Übergange nach schwarz, wenn die allgemeine Absorption mehr und mehr zunimmt. Bei ungleichförmig allgemeiner Absorption im sichtbaren Spektrum entstehen Farben, die jedoch im Gegensatze zu den durch ausgesprochen selektive Absorption entstehenden einen niederen Grad von Reinheit (Sättigung) zu zeigen pflegen. Allgemeine Absorption durch das ganze Spektrum der elektromagnetischen Schwingungen hindurch kommt überhaupt nicht vor, weil jedes materielle Medium molekulare, intramolekulare oder intraatomere Schwingungen besitzt, die auf bestimmte Frequenzen resonatorisch ansprechen, weshalb es diese Frequenzen bevorzugt (selektiv) absorbiert. Man kann überhaupt jede selektive Absorption als Resonanzvorgang auffassen.

Somit erstreckt sich etwaige allgemeine Absorption im Einzelfalle stets nur über ein beschränktes Spektralgebiet. Für unser Auge farblose Medien zeigen z. B. häufig starke selektive Absorption im Ultrarot oder im Ultraviolett.

Der durch Absorption verloren gehende Bruchteil der Strahlungsenergie nimmt für ein gegebenes Medium, einerlei, ob es sich um allgemeine oder um selektive Absorption handelt, mit der Dicke der durchstrahlten Schicht zu. Dabei gilt — mit Einschränkungen, die weiter unten besprochen werden — die grundlegende Gesetzmäßigkeit, daß die Intensität der Strahlung, d. h. der auf die Einheit der Fläche in der Zeiteinheit auftreffende Energiebetrag, bei der Durchstrahlung gleicher Schichtdicken in gleichem Verhältnis reduziert wird, einerlei, ob die Intensität groß oder klein war, wenn sie nur überhaupt hinter der durchstrahlten Schicht noch meßbar ist.

Ihren quantitativen Ausdruck findet diese von J. H. Lambert[1332] aufgefundene Gesetzmäßigkeit in den folgenden Gleichungen.

Es sei dJ der Betrag, um den die Lichtstärke J abnimmt, wenn die unendlich dünn gedachte Schichtdicke dx eines Mediums durchstrahlt wird. Dann soll nach dem Lambertschen Gesetze die auf die Längeneinheit der durchstrahlten Schicht umgerechnete Lichtschwächung $\frac{-dJ}{dx}$ proportional der Strahlungsintensität J sein, d. h. die Beziehung gelten:

$$\frac{-dJ}{dx} = k \cdot J,$$

wobei k eine von der Natur des Mediums abhängige Konstante ist. Eine Umformung liefert

$$\frac{dJ}{J} = -k \cdot dx,$$

[1332] Photometria (Augsburg, 1760). Deutsche Übersetzung des lateinisch geschriebenen Originals: Ostwalds Klassiker Nr. 31—33 (siehe besonders *32*, S. 64). Vgl. ferner J. B. Biot, Pogg. Ann. *38*, 1 (1836).

und die Integration führt zu der Beziehung

$$\int \frac{dJ}{J} = -k \int dx$$

$$\ln J = -kx + \text{const.}$$

Nennt man die vor dem Eintritte in das Medium (d. h. bei der Schichtdicke $x = 0$) herrschende Lichtintensität J_0, so gilt

$$\ln J_0 = \text{const.},$$

und weiterhin

$$\ln J - \ln J_0 = \ln \frac{J}{J_0} = -kx$$

oder

$$\frac{J}{J_0} = e^{-kx}; \quad J = J_0 \cdot e^{-kx} .$$

Die Größe k heißt der Absorptionskoeffizient (oder Absorptionsindex) des Mediums. Er ist gleich dem Reziproken derjenigen Schichtdicke (x_e), durch welche die Intensität der Strahlung auf $\frac{1}{e} = 0{,}36788$ ihres ursprünglichen Betrages verringert wird. Denn setzt man $k = \frac{1}{x_e}$, so wird $\frac{J}{J_0} = e^{-1} = \frac{1}{e}$ und $J = \frac{J_0}{e}$. Wendet man statt des natürlichen Logarithmus den Briggischen Logarithmus an, so gilt mit Rücksicht auf die Beziehung

$$\ln a = \frac{\overset{10}{\log} a}{\overset{10}{\log} e} = 2{,}3026 \cdot \overset{10}{\log} a$$

die modifizierte Gleichung

$$\log \frac{J}{J_0} = -\frac{k \cdot x}{2{,}3026} = -E \cdot x \qquad \left(E = \frac{k}{2{,}3026} = k \cdot \overset{10}{\log} e\right)$$

und

$$J = J_0 \cdot 10^{-E \cdot x} .$$

Die Konstante E wird (BUNSENscher oder dekadischer) Extinktionskoeffizient genannt und ist gleich dem reziproken Werte derjenigen Schichtdicke, durch welche die ursprüngliche Strahlungsintensität auf $^1/_{10}$ ihres Betrages reduziert wird.

Für die Größe e^{-k} ist auch die Bezeichnung „Durchlässigkeitskoeffizient" oder „Durchlässigkeit" in Gebrauch. Sie gibt an, auf welchen Bruchteil die Strahlungsintensität verringert wird, wenn die Strahlung eine Schicht von 1 cm Dicke durchsetzt.

Das LAMBERTsche Gesetz gilt zunächst für homogene Medien von konstanter Zusammensetzung. Wird letztere in dem Sinne verändert, daß die Konzentration eines in dem untersuchten Spektralgebiete im wesentlichen allein absorbierenden Stoffes wechselt, so tritt eine weitere, von A. BEER[1333] aufgefundene Gesetzmäßigkeit in die Erscheinung. Es gilt dann, wenn c die Konzentration des absorbierenden Stoffes und l die Länge der durchstrahlten Schicht ist, für Schichten gleicher Absorption die Beziehung

$$c \cdot l = \text{const.},$$

d. h. eine Veränderung der Schichtdicke kann durch eine in dem gleichen Verhältnis erfolgende, entgegengesetzte Veränderung der Konzentration kom-

---

[1333] Pogg. Ann. *86*, 78 (1852).

pensiert werden. Wenn man also z. B. die Schichtdicke verdoppelt, so muß man die Konzentration halbieren, um die gleiche Absorption zu erhalten wie vorher.

Diese Beziehung, die das Beersche Gesetz heißt, liegt der Kolorimetrie zugrunde, die der Ermittelung von Farbstoffkonzentrationen durch Vergleichung von Farbstärken dient. Es wird hierbei so verfahren, daß man Licht von gleicher Beschaffenheit und gleicher Intensität einerseits durch die zu untersuchende Lösung, anderseits durch eine als Vergleichsmaß dienende Lösung desselben Farbstoffes in bekannter Konzentration hindurchfallen läßt. Stellt man dann durch Veränderung der Schichtdicken auf gleiche Farbstärken, d. h. gleiche Absorption, ein, so verhalten sich nach dem Beerschen Gesetze die Konzentrationen umgekehrt wie die Schichtdicken, denn

$$c_1 \cdot l_1 = c_2 \cdot l_2 = \text{const.},$$

also

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{l_1}{l_2},$$

und damit ist die unbekannte Konzentration c_2 der Versuchslösung mit Hilfe der bekannten Konzentration c_1 der Vergleichslösung bestimmt zu

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot l_1}{l_2}.$$

Ob sich dieses Verfahren der Kolorimetrie in einem bestimmten Falle anwenden läßt, hängt natürlich davon ab, ob in diesem Falle das Beersche Gesetz wirklich gilt. Das braucht nämlich keineswegs immer der Fall zu sein. Voraussetzung für seine Gültigkeit ist Unabhängigkeit der optischen Eigenschaften des gelösten Stoffes von seiner Konzentration im Lösungszustande, und diese Unabhängigkeit wieder wird im allgemeinen nur dann gewährleistet sein, wenn der absorbierende Stoff durch die Änderung seiner Konzentration nicht auch chemische Änderungen erleidet. Hier kommen Dissoziations- und Assoziationsgleichgewichte und vor allem Solvatationserscheinungen in Frage. Die elektrolytische Dissoziation hat im sichtbaren Spektralgebiete, sofern ungespaltene Stoffe und Ionen konstitutiv gleich sind, keinen merklichen Einfluß. Dagegen kann die Hydrolyse einschneidende Veränderungen der optischen Eigenschaften verursachen.

Es sei hier nur an das optische Verhalten von Kupferchloridlösungen beim Verdünnen erinnert, wobei die grüne Farbe der konzentrierten Lösungen dem hellblauen Farbtone der verdünnten Lösungen Platz macht (Hydratation), ferner an die mit der Verdünnung zunehmende Verfärbung der schwach gelblichen Lösungen von Ferrisalzen (Nitrat, Sulfat) nach Braungelb (Hydrolyse). Als Beispiele für Farbkonstanz und damit Unterordnung unter das Beersche Gesetz sind dagegen Chromate und Permanganate farbloser Basen zu nennen.

Ist die optische Konstanz bei wechselnder Verdünnung erwiesen, dann ist eine kolorimetrische Bestimmung auf Grund des Beerschen Gesetzes immer möglich.

Anders steht es hinsichtlich der Anwendbarkeit einer Kombination der im Vorstehenden erörterten beiden Absorptionsgesetze.

Gilt das Beersche Gesetz, so kann man nämlich an Stelle der Größe x des Lambertschen Gesetzes das Produkt $c \cdot l$ anführen, um dem gleichzeitigen Einfluß von Schichtdicke und Konzentration des absorbierenden Stoffes Rechnung zu tragen. Man erhält dann die Gleichung

$$J = J_0 \cdot e^{-k \cdot c \cdot l} = J_0 \cdot 10^{-E \cdot c \cdot l}$$

als Ausdruck des „Lambert-Beerschen Gesetzes“.

Diese Gleichung gilt jedoch, wie übrigens auch die des LAMBERTschen Gesetzes, nur unter der Voraussetzung, daß in dem untersuchten Spektralgebiete gleichförmige Absorption herrscht, d. h. daß die Strahlung aller Wellenlängen beim Durchgang durch eine bestimmte Schichtdicke des Mediums in demselben Verhältnis geschwächt wird. Diese Voraussetzung ist erfüllt, wenn das Medium in dem untersuchten Spektralgebiete gleichförmig allgemeine Absorption zeigt, nicht jedoch, wenn ungleichförmig allgemeine oder gar selektive Absorption herrscht. In letzteren Fällen ändert sich die Gesamtintensität des durchgehenden Lichtes in einer Weise, die durch das LAMBERTsche und damit auch durch das LAMBERT-BEERsche Gesetz nicht dargestellt wird.

Zur Erläuterung dieser wichtigen Einschränkung möge ein einfaches Zahlenbeispiel dienen.

Durch eine Schichtdicke von 1 cm eines bestimmten Mediums möge die Intensität der durchfallenden Strahlung aller Wellenlängen zwischen etwa 400 und 800 μμ (d. h. im ganzen sichtbaren Spektralbereiche) auf 0,7 ihres Eintrittswertes verringert werden. Dann schwächt eine zweite Schicht von 1 cm Dicke aus demselben Medium wiederum in demselben Verhältnis, reduziert also die ursprüngliche Intensität auf den Bruchteil 0,49. Dies entspricht dem LAMBERTschen Gesetze.

Ein anderes Medium möge im mittleren Drittel des untersuchten Spektralbereichs selektiv absorbieren, und zwar hier in einer Schichtdicke von 1 cm nur den Bruchteil 0,3 der eintretenden Strahlung durchlassen, während das erste und das letzte Drittel des Spektrums nur eine Schwächung bis auf den Bruchteil 0,9 erfahren mögen. Die Gesamtintensität des durchfallenden Lichtes beträgt dann $^1/_3 \cdot 0{,}9 + {}^1/_3 \cdot 0{,}3 + {}^1/_3 \cdot 0{,}9 = 0{,}7$ von der Intensität der eintretenden Strahlung. Die Gesamtabsorption ist also quantitativ, wenn auch nicht qualitativ, in beiden Fällen dieselbe. Läßt man nun aber das Licht im zweiten Falle noch einmal durch eine Schicht derselben Dicke fallen, so geht von der Strahlung im mittleren Drittel wieder nur 0,3, von der in den beiden anderen Dritteln 0,9 hindurch, so daß im ganzen $^1/_3 \cdot 0{,}81 + {}^1/_3 \cdot 0{,}09 + {}^1/_3 \cdot 0{,}81 = 0{,}57$ der ursprünglichen Gesamtintensität nach der zweiten Absorption übrig bleibt, während das LAMBERTsche Gesetz 0,49 verlangt. Diese Unstimmigkeit hat ihren Grund darin, daß der Absorptionskoeffizient k innerhalb des untersuchten Spektralgebietes nicht konstant, d. h. die Absorption nicht gleichförmig ist. Es ergibt sich daraus die Folgerung, daß die Gültigkeit des LAMBERT-BEERschen (und des LAMBERTschen) Gesetzes auf Spektralbereiche beschränkt ist, in denen k konstant ist, und weiterhin, daß die genannten Gesetze ohne derartige Einschränkung für monochromatisches Licht gelten. In der Praxis muß die Einfarbigkeit um so vollkommener, der zur Messung benutzte Ausschnitt aus dem Spektrum also um so schmäler sein, je stärker sich k mit der Wellenlänge ändert, d. h. je steiler Absorptionskurven [graphische Darstellungen der Funktion $k = f(\lambda)$] ansteigen oder abfallen. Dieser Gesichtspunkt ist bei kolorimetrischen Untersuchungen mit spektral zerlegtem Licht (Spektralphotometrie) zu beachten.

Bei selektiver Absorption macht sich übrigens die entsprechend der Abweichung vom LAMBERT-BEERschen Gesetze erfolgende Verschiebung der Intensitäts-Verhältnisse im Spektrum der durchgehenden Strahlung bei wechselnder Schichtdicke und Konzentration für das Auge dadurch bemerkbar, daß sich der Farbton von Schichtdicke und Konzentration abhängig

erweisen kann, eine bei Farbstoffen sehr verbreitete und wohlbekannte Erscheinung, auf die hier nur eben verwiesen zu werden braucht.

Für die praktische Photochemie ist die Kenntnis des Absorptionsvermögens der Medien, die zur Herstellung von Gefäßen und von Teilen optischer Instrumente gebräuchlich sind, namentlich im Ultraviolett von Bedeutung. Es mögen daher hier einige darauf bezügliche Angaben folgen, die für Medien gelten, die im sichtbaren Spektralgebiete gleichförmig allgemein und nur sehr schwach absorbieren und uns daher farblos und gut durchsichtig erscheinen. Es handelt sich in allen Fällen um ungleichförmig allgemeine Absorption im Gebiete des Ultraviolett, bei der die Absorption mit steigender Frequenz stark zunimmt, jedoch nirgends den Charakter einer auf eng begrenzte Spektralbezirke beschränkten selektiven Absorption annimmt. Es herrscht vielmehr ein allmählicher Übergang von praktisch vollkommener Durchlässigkeit zu praktisch vollkommener Undurchlässigkeit.

Das Versuchsmaterial ist noch recht lückenhaft, so daß die Angaben nur als angenäherte Werte gelten können. Als absorbierende Schichtdicke ist 1 cm gedacht.

Praktische Durchlässigkeitsgrenzen einiger farblos durchsichtiger Medien für das Ultraviolett.

Substanz	Durchlässig für Wellenlängen oberhalb von	Nähere Angaben
Geräte-Glas	$\sim$ 340 μμ	—
Optische Gläser	$\sim$ 305 μμ	bei 305 μμ höchstens 1% durchlassend
Gelatine	$\sim$ 257 μμ	—
Uviolglas	$\sim$ 253 μμ	—
Quarzglas	$\sim$ 220 μμ	—
Kalkspat	etwas weniger durchl. als Bergkrystall	bei 214 μμ nur noch zu 3% durchlässig
Bergkrystall	$\sim$ 180 μμ	bei 186 μμ noch zu 67% durchlässig
Steinsalz Wasser	annähernd wie Bergkrystall	bei 186 μμ zu 70% durchlässig
Luft (norm. Beschaffenheit)	$\sim$ 165 μμ	—
Flußspat	$\sim$ 120 μμ	bei 186 μμ noch zu 83% durchlässig.

Aus vorstehender Tabelle ist zu entnehmen, daß das Ultraviolett unterhalb von $\lambda = 165$ μμ nur im Vakuum und unterhalb von $\lambda = 120$ μμ nur bei spektraler Zerlegung mit Hilfe eines Reflexionsgitters untersucht werden kann[1334], ferner, daß für die photographische Aufnahme dann die gewöhnlichen Gelatine-Trockenplatten unbrauchbar sind.

Weiterhin erklärt sich die Wirksamkeit von gewöhnlichem Glas als Schutzmittel gegen die schädlichen physiologischen Wirkungen, die namentlich dem kurzwelligeren Ultraviolett eigentümlich sind (z. B. Augenentzündungen, die sogar zur völligen Erblindung führen können).

Auch im Ultrarot zeigen farblos durchsichtige Medien ungleichförmig allgemeine Absorption, daneben aber noch ausgesprochen selektive Absorption bei bestimmten Frequenzen, welche den Frequenzen intramolekularer Eigenschwingungen dieser Medien entsprechen. Die Lage solcher Absorptionsmaxima bei einigen Substanzen zeigt die nachfolgende Zusammenstellung von Angaben über die Durchlässigkeit im Ultrarot.

[1334] V. Schumann, Wien. Akad. Ber. *102*, 415; 625 (1893); Th. Lyman, Astroph. Journ. *19*, 263 (1904); *23*, 181 (1906); R. A. Millikan, ebenda *52*, 47 (1920).

Durchlässigkeitsgrenzen sowie Maxima des Absorptions- und des Reflexionsvermögens im Ultrarot (1 cm dicke Schicht)[1335].

Stoff	durchlässig für Wellenlängen unterhalb von	Nähere Angaben
Wasser	$\sim 1\,\mu$	Abs.-Max. bei 1,51; 2,06; 3,02; 4,68; 6,06 μ
Optische Gläser	$\sim 3{,}5\,\mu$	—
Kalkspat	$3\,\mu$ f. d. ordentl., $5{,}5\,\mu$ f. d. außerordentl. Strahl	metall. Reflex. bei 6,7; 11,4; 29,4 μ
Quarz [1])	$4\,\mu$	„ „ „ 8,5; 9,0; 20,7; 24,4 μ
Flußspat [1])	$11\,\mu$ [2])	„ „ „ 24; 31,6; 40 μ
Steinsalz [1])	$21\,\mu$ [3])	„ „ „ 51,2 μ
Sylvin [1])	$25\,\mu$ [4])	„ „ „ 61 μ.

[1]) Zeigen von 100 bis 300 μ wieder steigende Durchlässigkeit.
[2]) Bis 7 μ nahezu völlig, bei 9 μ zur Hälfte durchlässig.
[3]) „ 8 μ „ „ „ „ 17 μ „ „ „ .
[4]) „ 8 μ „ „ „ „ 21 μ „ „ „ .

Erwähnt sei noch, daß die Stellen maximaler Absorption im Spektrum zugleich Stellen maximalen Reflexionsvermögens der Oberflächen sind. Hierauf beruht eine wichtige Methode zur Untersuchung der selektiven Absorption im Ultrarot mit Hilfe der Messung des selektiven Reflexionsvermögens („Reststrahlenmethode" von H. Rubens[1336]). Sie ist für die Spektroskopie des ultraroten Strahlungsgebietes von grundlegender Bedeutung.

534. Allgemeines über optische Emissions- und Absorptionsspektren. Im Kapitel 27 ist bereits darauf hingewiesen worden, daß verschiedene Arten von optischen Spektren[1337] bekannt sind, deren Natur in erster Linie von der Art des emittierenden oder absorbierenden Körpers abhängt. Man unterscheidet in Emission wie in Absorption:

1. Kontinuierliche Spektren,
2. Linienspektren,
3. Bandenspektren.

Hierzu kommt als äußerlich etwas verschieden noch als vierte Gruppe die der Streifenspektren, die vielleicht durch spektral begrenzte kontinuierliche Emission und Absorption bedingt sind, vielleicht aber auch bei genauerer Kenntnis sich in die Gruppe der Bandenspektren werden einreihen lassen.

Kontinuierliche Spektren werden in erster Linie an festen und flüssigen Körpern beobachtet. Mit ihren Eigenschaften haben wir uns bereits eingehend in den Kapiteln 531 und 532 beschäftigt. Jedoch finden sich Stellen kontinuierlichen Charakters auch in Spektren mancher Stoffe vor, die im übrigen vornehmlich Linien- oder Bandenspektren geben, wie die Gase, insbesondere unter bestimmten Versuchsbedingungen. Anderseits zeigen auch einige feste Körper, wie Verbindungen von Elementen aus der Gruppe der seltenen Erden, eine für diese Stoffe charakteristische selektive

[1335] Die Durchlässigkeit im Ultrarot nimmt in der Regel innerhalb eines sehr engen Wellenlängenbereiches bis auf Null ab; ihre Grenze nach dem sichtbaren Spektralgebiete zu läßt sich daher auch weit genauer angeben, als die entsprechende Durchlässigkeitsgrenze im Ultraviolett, in dem ein allmählicher Übergang erfolgt.

[1336] H. Rubens und E. F. Nichols, Wied. Ann. *60*, 418 (1897).

[1337] Unter optischen Spektren werden solche im Gebiete der „Wärmestrahlung im weiteren Sinne", also zwischen $\lambda = 20\,\mu\mu$ und $\lambda = 342\,\mu$, verstanden zum Unterschiede von den Röntgenspektren (Hochfrequenzspektren).

Emission und Absorption, welche dem Leuchten solcher Körper den Charakter eines Lumineszenzleuchtens verleiht. Von dieser Eigenschaft macht die Leuchttechnik Gebrauch bei der Herstellung der Leuchtkörper (Strümpfe) für das Gasglühlicht (Auer-Licht). Ihr verdankt dieses Licht die wertvolle Eigenschaft abnorm hoher Intensität im mittleren Teile des sichtbaren Spektrums.

Linienspektren und Bandenspektren kennzeichnen ausgesprochen selektives optisches Verhalten. Die typischen Träger dieser Art von Emission und Absorption sind die Gase und Dämpfe.

Zur Emission lassen sich diese Stoffe anregen durch hohe Temperatur, z. B. in der Bunsenflamme, am bequemsten aber durch elektrische Beeinflussung, wie elektrische Entladungen in Form des Glimmlichts der Geissler-schen Röhre, des elektrischen Funkens oder des elektrischen Flammenbogens. Bei letzterer Art der Erregung geht starke thermische Erregung neben der elektrischen einher. Dieselben Spektren können auch in Absorption beobachtet werden, wenn man das Licht eines kontinuierlichen Strahlers durch das Gas oder den Dampf hindurchschickt. Im Spektrum treten dann anstelle der hellen Emissionslinien oder -banden dunkle Absorptionslinien oder -banden auf. Das bekannteste Beispiel für diese „Umkehrung der Spektrallinien" sind die Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums. Hinsichtlich des Zustandekommens der Absorptionsspektren sind die uns aus Kapitel 530 bekannten Beziehungen zwischen Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen zu beachten. Danach ist unter gegebenen Bedingungen das Absorptionsvermögen eines Systems um so höher, je größer sein Emissionsvermögen und je kleiner dasjenige des schwarzen Körpers unter denselben Bedingungen ist.

Die Linienspektren bestehen aus gesetzmäßig angeordneten einzelnen Linien, die mehrere Gruppen, Serien genannt, bilden, über deren Bau weiter unten Näheres mitgeteilt werden wird. Die Zahl der Linien in der einzelnen Serie ist theoretisch unendlich, praktisch jedoch beschränkt, wenn der Umfang der Erregung begrenzt ist; ferner setzt allgemein die mit zunehmender Frequenz innerhalb einer Serie abnehmende Intensität der Beobachtung Schranken.

Die Linien sind teils einfach, teils Gruppen aus zwei oder drei im engeren Sinne zusammengehörigen Linien (Dubletts, Tripletts). In jeder Serie sind Charakter und Verhalten der Linien bei der Beeinflussung durch äußere magnetische oder elektrische Kräfte (Zeeman-Effekt und Stark-Effekt) gleichartig.

Reine Linienspektren finden sich ausschließlich bei elementaren Stoffen; sie sind der Ausdruck bestimmter Atomeigenschaften der Elemente. Mit steigendem Atomgewicht und steigender Wertigkeit der Elemente werden die Linienspektren linienreicher; ihr Gesamtaufbau wird äußerlich komplizierter und läßt sich überhaupt nur bei Elementen aus der ersten Gruppe des periodischen Systems genügend entwirren. Mit Atomgewicht und Wertigkeit steigt die Zahl der Serien, die bald durcheinanderlaufen und dadurch die Analyse des Spektralbildes erschweren oder sogar ganz verhindern.

Träger der reinen Linienspektren sind vor allem die isolierten Atome der Elemente.

Die einzelne Spektrallinie ist nicht eine Linie im mathematischen Sinne, sondern besitzt eine gewisse endliche Breite, deren Betrag von den Bedingungen abhängt, unter denen die Emission oder Absorption zustandekommt. Dieses Verhalten beruht auf der thermischen Eigenbewegung der optisch wirksamen Atome. Diese geht mit je nach Richtung und Geschwindig-

keit variablen Beträgen als Doppler-Effekt in die Frequenz der nach ihrer Entstehungsart ursprünglich monochromatischen Strahlung ein, so daß die dem ruhenden Atom entsprechende Grundfrequenz von einem „Hof" größerer und kleinerer Frequenzen umgeben ist.

Dagegen ist die Unabhängigkeit des Wertes dieser Grundfrequenz von den Versuchsbedingungen, zumal von der Temperatur, eine besonders wichtige Eigentümlichkeit der Spektrallinien und eine Haupt-Grundlage der Spektralanalyse.

Die gegenseitige Lage der Linien einer und derselben Serie eines Linienspektrums gehorcht einer einfach gebauten Gleichung, worauf wir im folgenden Kapitel eingehend zurückkommen werden. Das Bild einer Serie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Linienabstände vom langwelligen nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums hin gesetzmäßig abnehmen, um schließlich gegen Null zu konvergieren, d. h. die Serie hat eine scharfe Grenze im Kurzwelligen, an der sich die Linien unendlich nahe aneinanderdrängen, so daß, falls dort die Linien an sich noch nachweisbar sind, ihre Trennung voneinander auch bei der stärksten Dispersion des das Spektrum erzeugenden Systems nicht möglich ist. Diese Seriengrenze läßt sich aus der Serienformel genau berechnen und übrigens auch auf indirektem Wege exakt experimentell bestimmen.

Bandenspektren heißen linienreiche Spektren, in denen die einzelnen Linien in Banden, d. h. Gruppen eigentümlichen Aussehens, angeordnet sind. Die gegenseitige Lage der Linien erweckt den Eindruck, als stelle eine solche Gruppe die Innenansicht eines axial aufgeschnittenen Hohlzylinders bei bestimmter Beleuchtung dar; die Banden haben also gewissermaßen körperliches Aussehen. Diese Erscheinung kommt dadurch zustande, daß sich die Linien an bestimmten Stellen, den „Bandenköpfen" oder „Bandenkanten", häufen. Außer Einzelbanden kommen — und das ist im sichtbaren Spektrum die Regel — ganze Bandengruppen vor, in denen sich z. T. eine gesetzmäßige Ordnung der Einzelbanden erkennen läßt. Auch die Bandenspektren gehorchen bestimmten, in Gleichungen darstellbaren Gesetzmäßigkeiten, in die in jüngster Zeit ein tieferer Einblick gewonnen werden konnte.

Bei genügender Dispersion lassen sich alle Banden auch an den Häufungsstellen in Einzellinien auflösen, was einen wesentlichen Unterschied gegenüber den Linienspektren bedeutet. Der Erkenntnis des wahren Baues der Bandenspektren bereitet jedoch der große Linienreichtum und das Übereinandergreifen der Einzelbanden große Schwierigkeiten.

Ausgangspunkt für die Entstehung von Bandenspektren sind nicht Vorgänge in den Atomen, wie bei den Linienspektren, sondern Vorgänge in den Molekeln. Bandenspektren treten daher nur bei solchen Elementen auf, die mehratomige Molekeln bilden, und bei Verbindungen verschiedener Elemente. Daraus erklärt sich die Erscheinung, daß in den Spektren zusammengesetzter Stoffe (bei unvollkommener Spaltung in Elementaratome durch den die Spaltung hervorrufenden Prozeß) neben den Linienspektren der Atome auch die Bandenspektren der unveränderten, unvollkommen zersetzten oder umgewandelten Verbindung auftreten können.

Auf die Zusammensetzung der Emissionsspektren ist die Art ihrer Entstehung von wesentlichem Einfluß. Das Spektrum der mit Dämpfen beladenen Bunsenflamme unterscheidet sich durch

Zahl und Art seiner Linien vielfach beträchtlich von dem des Flammenbogens zwischen salzgetränkten Kohlenelektroden oder zwischen Metallelektroden. Von diesen wieder ist häufig beträchtlich verschieden das durch Funkenentladung erhaltene Spektrum, und auch dieses selbst variiert mit den besonderen Bedingungen der Funkenentladung. Hierbei ist natürlich nur an „reine" Spektren gedacht, von Spektrallinien, die zufälligen oder regelmäßigen Verunreinigungen des Grundelements angehören, also ganz abgesehen.

Auch das Spektrum der Sonne und der Fixsterne zeigt wesentliche Verschiedenheiten von dem irdischer Lichtquellen, indem dort Linien auftreten, die wir bei demselben Element mit irdischen Hilfsmitteln thermischer Art nicht erzeugen können, anderseits gewisse Linien fehlen, die in den künstlich erzeugten Spektren vorhanden sind. Diese Unterschiede beruhen darauf, daß die Art und Zahl der Träger von Emissionsserien von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Außer neutralen Atomen kommen hier die verschiedenen Arten von Atomionen in Frage, deren Existenzgebiete durch die Temperatur und durch elektrische Wirkungen bedingt sind.

An dieser Stelle möge noch einiges Allgemeine über die Art der Erzeugung von Spektren eingefügt werden. Auf Einzelheiten kann jedoch nicht eingegangen werden, es sei vielmehr in dieser Hinsicht auf die ausgedehnte Sonderliteratur[1338] verwiesen.

Die Trennung der Strahlen verschiedener Wellenlänge (Dispersion) geschieht gewöhnlich entweder mit Hilfe der Interferenz an Gittern, d. h. Systemen von sehr feinen und in konstanten Abständen sehr eng aneinanderstehenden Streifen, meist auf einer spiegelnden Unterlage (Reflexionsgitter), oder mit Hilfe von Prismen, deren Wirkung auf der Verschiedenheit des Brechungsexponenten der Prismensubstanz für Licht der verschiedenen Wellenlängen beruht.

In den Gitterspektren zeigen Linien gleicher Wellenlängendifferenz gleiche Abstände, unabhängig von der Lage im Spektrum; daher heißen die Gitterspektren auch „normale" Spektren. An ihnen sind spektrale Gesetzmäßigkeiten am deutlichsten zu erkennen. Im Gegensatze dazu ist das „prismatische" Spektrum nach dem kurzwelligen Ende zu immer stärker auseinandergezogen, so daß z. B. gleichen Wellenlängendifferenzen im Violett ein größerer linearer Abstand im Spektrum entspricht als im Grün, und in diesem wieder ein größerer als im Rot. Diese dem Nichtspektroskopiker vertrautere Art der Spektren (die gewöhnlichen Spektralapparate sind sämtlich mit Prismen ausgestattet) ist verständlicherweise der Erkennung spektraler Gesetzmäßigkeiten weniger günstig.

Eine Darstellung dieser Verhältnisse gibt die Figur 179. Hier ist das Sonnenspektrum mit den auffallendsten Fraunhoferschen Linien in Zeichnung dargestellt, und zwar zum Vergleiche das normale und das prismatische Spektrum übereinander. Die Anordnung ist so getroffen, daß die Dispersion zwischen den Linien A und H des Sonnenspektrums gleich ist; diese Linien liegen also in den beiden Spektren genau an derselben Stelle. Wie dabei die Verteilung der übrigen Fraunhoferschen Linien in den beiden Spektren ausfällt, ist der Figur ohne wei-

[1338] Z. B.: E. C. C. Baly (Deutsche Ausgabe von R. Wachsmuth), Spektroskopie (Springer, Berlin, 1908); besonders aber H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie (Hirzel, Leipzig, 1900—1912).

teres zu entnehmen. Eine Wellenlängenskala für jedes der beiden Spektren nebst Angaben über die Anordnung der meist unterschiedenen sieben Spektralfarben (außer dem auf das Rot noch folgenden braunen Farbtone) läßt die charakteristischen Unterschiede der beiden Arten von Spektren deutlich erkennen.

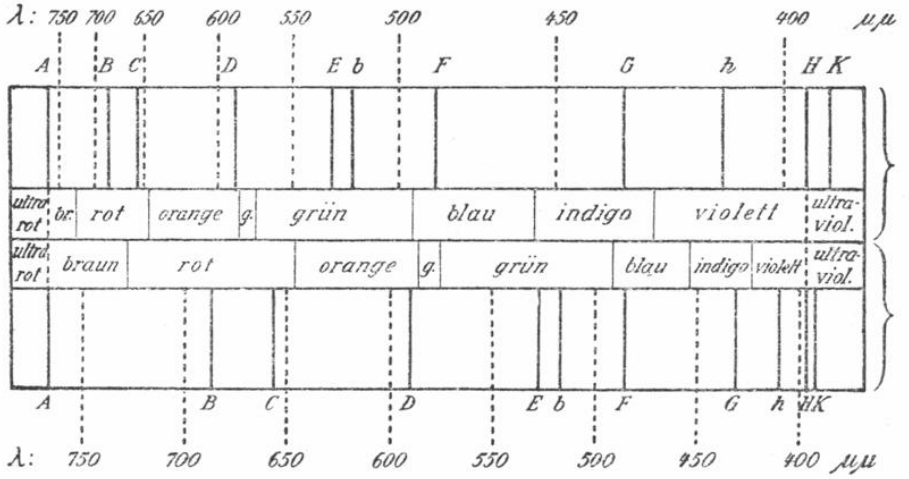


Fig. 179.

Normales (unten) und prismatisches (oben) Sonnenspektrum mit den auffallendsten FRAUNHOFERschen Linien. Gleiche Dispersion zwischen den Linien A und H.

Die Darstellung der wichtigsten FRAUNHOFERschen Linien des sichtbaren Spektrums ist schematisch, nimmt also auf deren Intensität (Schwärze) und Breite keine Rücksicht. Letztere wird wesentlich bedingt durch das verschiedentliche angenäherte Zusammenfallen mehrerer Linien, etwa entsprechend der ja bekanntlich in Wirklichkeit aus einem Linien p a a r e bestehenden D-Linie.

Die Wellenlängen der in Figur 179 wiedergegebenen Linien, sowie Angaben über die Elemente, denen sie zugehören, bringt die folgende Zusammenstellung.

Wellenlänge und Herkunft der auffallendsten FRAUNHOFERschen Linien[1339].

Bezeichnung	λ in μμ	Element	Bezeichnung	λ in μμ	Element
A	762,8 762,1 759,4	Sauerstoff (?)	b_1 } b b_2 }	518,37 517,27	Magnesium
B	687,02	Sauerstoff	F	486,14	Wasserstoff
C	656,29	Wasserstoff	G	430,79	Eisen
D_1 } D D_2 }	589,5932 588,9965	Natrium	h	410,18	Wasserstoff
			H	396,8	Calcium
E	526,96	Eisen	K	393,37	Calcium.

[1339] Nach F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, 12. Aufl.; z. T. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Physikalisch-chemische Tabellen (4. Aufl.), S. 952 u. f.

Die Genauigkeit, mit der die Wellenlängen der einzelnen Linien bekannt sind, ist verschieden. Einzelne Werte, wie z. B. die der beiden Natriumlinien in der vorstehenden Tabelle, sind mit so hoher Präzision gemessen, daß sie als spektroskopische Normalgrößen dienen.

Die Abgrenzung der verschiedenen Spektralfarben gegeneinander ist natürlich nicht scharf und nur mit einer gewissen Willkür durchführbar. Die in Figur 179 vorgenommene Einteilung entspricht dem normalen Farbenunterscheidungsvermögen und stützt sich auf folgende Angaben[1340]:

Farbe	Wellenlängenbereich (μμ)	Farbe	Wellenlängenbereich (μμ)
rot	723 ÷ 647	blau	492 ÷ 455
orange	647 ÷ 585	indigo	455 ÷ 424
gelb	585 ÷ 575	violett	424 ÷ 397
grün	575 ÷ 492		

Eine Auswahl typischer Spektren verschiedener Arten ist in der Spektraltafel (Tafel VI) zusammengestellt.[1340a]

Zur Erläuterung mögen folgende Angaben dienen.

Nr. 1 und 3 sind normale, die übrigen prismatische Spektren. Die beigeschriebenen Wellenlängen sind in Å.-E. (0,1 μμ) angegeben.

Bandenspektren, die außerdem einzelne scharfe Linien enthalten, sind die Spektren Nr. 6 und 7. Ihre Träger sind die Molekeln der Verbindungen.

Flamme und elektrischer Lichtbogen geben im allgemeinen gleichartige spektrale Erregung; letzterer liefert freilich höhere Intensitäten wegen seiner höheren Temperatur. Abweichenden Charakter haben die Funkenspektren, weil die unter den Bedingungen ihrer Erzeugung vorhandene stärkere elektrische Erregung nicht nur die Emission neutraler Elementaratome, sondern auch diejenige ionisierter Atome veranlaßt. Diesen gehören die in den Bogen- und Flammenspektren fehlenden typischen „Funkenlinien" an.

Von dem großen Linienreichtum der Elemente mit höherer Ordnungszahl geben die Spektren Nr. 4 und 8 nur eine schwache Vorstellung. Noch weit linienreicher sind die Spektren etwa des Eisens, der Platinmetalle usw.

Das Funkenspektrum des Aluminiums (Nr. 5) ist wegen seiner intensiven Linien im sehr kurzwelligen Ultraviolett von Interesse und von praktischer Bedeutung.

[1340] A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas der Emissionsspektren (G. Fischer, Jena, 1905), S. 2.

[1340a] Die bunten Spektraltafeln, wie man sie als recht wirksamen Schmuck chemischer Lehrbücher vorfindet, haben ausschließlich als Hilfsmittel für die qualitative Spektralanalyse Bedeutung. Irgendwelche spektralen Gesetzmäßigkeiten sind daraus aber nicht zu ersehen (außer etwa beim Wasserstoffspektrum); ebensowenig sind im allgemeinen sonstige wichtige Eigenschaften der Spektren daran zu erkennen. Eine richtige Vorstellung vom Bau der Spektren und der Intensitätsverteilung in ihnen vermitteln nur spektrographische Aufnahmen. Es ist an der Zeit, dem Chemiker den Aberglauben zu nehmen, das Spektrum des Natriums bestände allein aus den beiden D-Linien, und was an derartigen falschen Vorstellungen sonst noch spukt. — Die auf Tafel VI wiedergegebenen Spektren sind Reproduktionen aus Eders und Valentas Atlas (s. Fußnote 1341); für Überlassung der Klischees bin ich dem Verlage zu Dank verpflichtet. Th.

In verschiedenen Spektren sind Stellen (Streifen) kontinuierlicher Emission („kontinuierlicher Grund") zu erkennen.

Eine etwas eingehendere Betrachtung verdienen die Spektren der Alkalimetalle Natrium und Rubidium (Nr. 1 und 2).

In Nr. 1 sieht man als auffälligsten Bestandteil das 1. Glied der Hauptserie des Natriums, das bekannte Dublett D_1/D_2 mit den Wellenlängen 5896/5890, und zwar im Zustande der „Selbstumkehrung" infolge starker Absorption in den äußeren, kälteren Teilen des Bogens. Diese stärksten aller Linien des Natriums sind die einzigen, die bei schwacher Anregung (z. B. in der Bunsenflamme) erkennbar sind. In heißeren Flammen, wie man sie beim Anblasen mit Sauerstoff erhält, beobachtet man daneben auch die anderen stärkeren Linien des elektrischen Flammenbogens. Dieser zeigt im sichtbaren Gebiete noch zwei Linienpaare von ansehnlicher Intensität, nämlich das 2. Glied der 1. Nebenserie, ein Dublett mit den Wellenlängen 5688/5683, und das 3. Glied der 2. Nebenserie, das Dublett 6161/6155. Die übrigen noch in Betracht kommenden Glieder der letztgenannten beiden Serien, nämlich das 3. und das 4. Glied der 1. Nebenserie (4984/4979 und 4669/4665) sowie das 4. und das 5. Glied der 2. Nebenserie (5154/5149 und 4752/4748), sind schon so schwach, daß sie im Spektrogramm z. T. eben noch wahrnehmbar sind. In Lage und Intensität der Dubletts der beiden Nebenserien drückt sich wieder deutlich das allgemeine Prinzip des Aufbaus der Linienspektren aus. Um dies leichter zu erkennen, markiere man die zu derselben Serie gehörigen Linienpaare des Spektogramms in geeigneter Weise.

Beim Rubidium (Nr. 2) liegen die Linien der einzelnen Dubletts schon so weit auseinander, daß sie nicht überall ohne weiteres als zusammengehörig zu erkennen sind.

Von der Hauptserie ist nur das 2. Glied, das Dublett 4216/4202 zu sehen; es sind das die beiden charakteristischen Linien im Violett. Die beiden (im Spektrogramm nicht enthaltenen) stärksten Linien des Flammenspektrums, im Rot, haben die Wellenlängen 7948/7800 und bilden das erste Glied (Dublett) der Hauptserie. Dicht neben ihnen liegt das zweite Glied der 1. Nebenserie, deren drittes Glied ebenfalls noch im Rot, mehr nach dem Orange zu, wahrgenommen wird. Letzteres ist in unserem Spektrogramm ganz links als Dublett 6299/6207 zu sehen. Von der 1. Nebenserie sind ferner noch das 4. (5724/5648), 5. (5432/5363), 6. (5260/5196), 7. (5151/5089) und 8. Glied (5076/5017) erkennbar; man beachte die Abstufung der Intensitäten.

Die 2. Nebenserie ist im Spektrogramm mit dem 4. (6160/6071), 5. (5654/5579), 6. (5391/5323) und 7. Gliede (5234/5171) vertreten; auch hier ist die Intensitätsabnahme der Dubletts mit steigender Gliednummer sehr deutlich.

Als Verunreinigung vorhandenes Kalium steuert zu dem Spektrum Nr. 2 die Dubletts 4048/4044 (2. Glied der Hauptserie), 5802/5783 (4. Glied der 2. Nebenserie) und 5832/5813 (3. Glied der 1. Nebenserie) bei.

Das Spektrum des Bariums (Nr. 3) ist sehr kompliziert und noch nicht vollkommen in Serien aufgelöst. Es sei auf das Triplett 7900/7392/7195 (die erste Linie fällt schon aus dem Spektrogramm heraus), welches das 1. Glied der Hauptserie bildet, sowie auf die zu andern Serien gehörigen Tripletts 6497/6142/5854, 6079/6000/5907 (die mittlere Linie ist ohne Wellenlängenbezeichnung) und 6675/6527/6342

aufmerksam gemacht. Das Spektrogramm enthält nur den langwelligeren Teil des Spektrums (etwa vom Gelb ab).

Ausführliches Material mit Wiedergabe zahlreicher Spektren ist in verschiedenen Werken der Sonderliteratur[1341] zu finden.

535. Gesetzmäßigkeiten in optischen Spektren. Schon an anderer Stelle (S. 46) ist kurz darauf hingewiesen worden, daß sich in der gegenseitigen Lage der Linien in optischen Spektren gesetzmäßige Zusammenhänge mit der Natur der Elemente ausprägen, welche Träger der Emission (oder Absorption) in jenen Spektren sind. Auf diese Gesetzmäßigkeiten[1342] soll nunmehr etwas näher eingegangen werden.

Es ist verständlich, daß der relativ einfache Bau gewisser Linienspektren zuerst zu Versuchen anregte, zahlenmäßige Beziehungen zwischen den Wellenlängen (oder den Frequenzen) der einzelnen Linien desselben Spektrums aufzufinden.

Als Ergebnis dieser Bemühungen ist zunächst die Erkenntnis hervorzuheben, daß die Linien eines Spektrums zum Teil gewisse Ähnlichkeiten miteinander aufweisen, gleichsam Glieder einer Familie darstellen, die durch ihr Aussehen, ihre besondere Anordnung (einzeln oder in Gruppen zu je zweien oder dreien vorkommend) sowie durch ihr Verhalten gegenüber magnetischen und elektrischen Einflüssen ihre Zusammengehörigkeit oder Stammesverwandtschaft verraten. Diese Liniengruppen heißen Serien. Andere Linien wieder stehen deutlich außerhalb einer Serie, bilden aber z. T. unter sich wieder neue Serien.

Zur Erkennung und Verfolgung von Serienbeziehungen ist nicht nur das sichtbare, sondern auch das ultraviolette und das ultrarote Spektralgebiet zu durchmustern.

Allen solchen Linienserien ist gemeinsam die Art des Aufbaus. Die Serie beginnt mit einer einzelnen Linie (oder engeren Liniengruppe) auf der langwelligeren Seite des Spektrums; die Serienglieder (Linien oder Gruppen) folgen nach dem kurzwelligen Ende hin aufeinander in immer kürzeren, gesetzmäßig abgestuften Abständen, schließlich in so enger Folge, daß die einzelnen Serienglieder nicht mehr unterscheidbar sind, sondern für das Auge zusammenfließen. So stellt sich denn das Serienende als ein nach dem Kurzwelligen scharf abgeschnittener, kontinuierlicher Streif dar. Die Serie hat also auch hier eine scharfe Grenze.

Die Intensität der einzelnen Glieder einer Serie nimmt nach dem Ende zu ab, so daß der Nachweis der höheren Serienglieder mit der Annäherung an das Serienende zunehmende Schwierigkeiten bereitet. In Emission lassen sich zudem die höheren Glieder aus später noch zu erörternden Gründen unter normalen Bedingungen nicht erzeugen.

[1341] Siehe die Fußnoten 1338 und 1340; außerdem: J. M. Eder und E. Valenta, Atlas typischer Spektren (Hölder, Wien, 1911); F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente (Deuticke, Leipzig und Wien, 1911).

[1342] Ausführlich behandelt findet man diese Gesetzmäßigkeiten z. B. bei H. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe (Vieweg, Braunschweig, 1913). Eine knappe Zusammenfassung der Serienformeln bringt als Einleitung zu einer Sammlung des neuesten Materials das Buch von F. Paschen und R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren (Springer, Berlin, 1922).

Eine Vorstellung von dem Wesen der Serien möge die Figur 180 vermitteln, welche die „BALMER-Serie" des gewöhnlichen (oder roten) Wasserstoffspektrums schematisch wiedergibt. Wenn auch in dieser Darstellung die Abstufung der Intensitäten nicht zum Ausdruck kommt, so ist doch wenigstens die gesetzmäßige Anordnung der Linien innerhalb einer Serie erkennbar. Von den 29 bekannten Linien der BALMER-Serie sind die ersten zehn und die letzte eingezeichnet; davon sind die erste, zweite und vierte uns als FRAUNHOFERsche Linie C, F und h des Sonnenspektrums bereits bekannt. Unmittelbar rechts neben der 29. Linie ist die Seriengrenze markiert. Den Zwischenraum zwischen ihr und der letzten gezeichneten Linie haben wir uns von unzähligen weiteren Linien erfüllt vorzustellen, um das Bild der Serie zu vervollständigen.

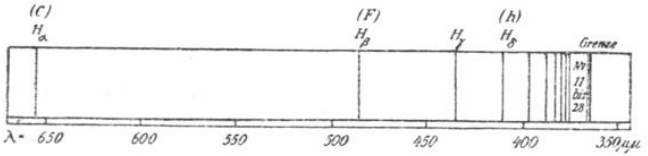


Fig. 180.
Gewöhnliches Linienspektrum des Wasserstoffs (BALMER-Serie).

Außer dieser BALMER-Serie kennen wir beim Wasserstoff noch zwei andere Serien, eine im ferneren Ultraviolett (zwischen den abgerundeten Werten $\lambda = 121{,}6$ und $\lambda = 91{,}2$ μμ) und eine im Infrarot (zwischen den abgerundeten Werten $\lambda = 1875{,}1$ und $\lambda = 820{,}6$ μμ) liegende Serie, die auch als LYMAN-Serie bzw. RITZ-PASCHEN-Serie[1343] bezeichnet werden.

Die Abstufung der Intensität innerhalb einer Serie läßt Abbildung 1 der Tafel V erkennen. Sie gibt die photographische Aufnahme des Verlaufes der „Hauptserie" des Natriums im Ultraviolett. Die Elemente der Alkaligruppe zeigen vier Serien, von denen eine als Hauptserie, je eine als 1. und als 2. Nebenserie, die vierte als BERGMANN-Serie bezeichnet wird. Die einzelnen Glieder aller dieser Serien sind nicht einfache Linien, sondern Linienpaare (Dubletts), in denen die Abstände der Einzellinien wieder besonderen Gesetzmäßigkeiten gehorchen.

So konvergiert z. B. in der Hauptserie der Abstand der Linien innerhalb der Dubletts gegen Null bei der Annäherung der Serienglieder an die kurzwellige Seriengrenze. Andrerseits wächst bei entsprechenden Gliedern der Hauptserien dieser Abstand von einem Alkalimetall zum andern mit steigendem Atomgewicht.

So ändert sich der Linienabstand in den ersten Gliedern der Hauptserien vom Lithium zum Cäsium in folgender Weise.

[1343] Von der LYMAN-Serie sind nur die ersten drei, von der RITZ-PASCHEN-Serie nur die ersten beiden Glieder bekannt. TH. LYMAN, Astrophys. Journ. *19*, 263 (1904); *23*, 181 (1906); W. RITZ, Physik. Ztschr. *9*, 524 (1908); F. PASCHEN, Ann. d. Phys. [4] *27*, 567 (1908).

Linienabstand in den Anfangsdubletts der Hauptserie.

Element →		Li	Na	K	Rb	Cs
in μμ	λ_1	670,82	589,5930	769,908	794,76	894,36
	λ_2	nicht getrennt	588,9963	766,491	780,02	852,12
	$\Delta\lambda$	—	0,5967	3,417	14,74	42,24

Anmerkung: Als spektroskopischer Normalwert gilt die rote Cadmiumlinie Cd 1 ($\lambda = 643{,}84698 \pm 0{,}00002$ μμ).

In den Nebenserien dagegen zeigen die Einzellinien der Dubletts bei demselben Element konstante, von der Lage innerhalb der Serie also unabhängige Abstände, die jedoch von Element zu Element verschieden sind.

Zahlenmäßige Beziehungen bestehen ferner zwischen der Lage der Grenzen der verschiedenen Serien und der Lage bestimmter Serienglieder. Auch die Verschiedenheit der Intensität innerhalb der Dubletts gehorcht bestimmten Gesetzmäßigkeiten.

Auf alle diese Einzelheiten kann jedoch hier nicht näher eingegangen werden.[1344]

In der Abbildung 1 der Tafel V[1345] ist von der zwischen (abgerundet) $\lambda = 589{,}6$ (D_1) und $\lambda = 241{,}3$ μμ (Grenze) liegenden Hauptserie des Natriums der im Ultraviolett gelegene Hauptteil zu sehen. Die Dubletts erscheinen nicht mehr getrennt. Das (in Absorption aufgenommene) Spektrum enthält dicht neben der langwelligsten seiner Linien ($\lambda = 268{,}0335$ μμ, 4. Linie der Serie) einen kontinuierlichen Streifen; ein anderer solcher Streifen schließt sich an das kurzwellige Ende der Serie ($\lambda = 241{,}2627$ μμ) an (hier nicht zu sehen, da die Aufnahme an der Seriengrenze abgeschnitten ist).

Den ersten erfolgreichen Versuch, die Gesetzmäßigkeiten der Linienserien in mathematische Formeln zu fassen, unternahm J. J. Balmer.[1346] Es zeigte sich, daß wir es hier nicht etwa mit Beziehungen der Einzelfrequenzen zueinander nach Art der harmonischen Töne der Akustik zu tun haben, sondern mit Gesetzmäßigkeiten von grundsätzlich verschiedener Art.

Die Wellenlängen der von Balmer erforschten und nach ihm benannten Serie des Wasserstoffs lassen sich in die Formel fassen

$$\lambda = k \cdot \frac{m^2}{m^2 - n^2}$$

worin k ein konstanter Wert (= 364,56 μμ) und n = 2 ist, während m die Reihe der ganzen Zahlen von 3 an aufwärts durchläuft.

[1344] Eine ausführliche Darstellung des ganzen Gebietes ist in dem grundlegenden Buche von A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien (3. A., Vieweg, Braunschweig, 1922) zu finden.

[1345] Abdruck einer Aufnahme von J. Holtsmark, Physik. Ztschr. *20*, 88 (1919), Tafel II, Figur 6.

[1346] Wied. Ann. *25*, 80 (1885).

Die neuere Schreibweise der BALMERschen Formel benutzt statt der Wellenlänge deren Reziprokes, die „Wellenzahl" $\nu = \frac{1}{\lambda}$ (die Dimension von ν ist cm^{-1}, wenn λ in cm ausgedrückt wird), und lautet dann

$$\nu = \frac{1}{k} \cdot \frac{m^2 - n^2}{m^2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{m^2 - 4}{m^2} = \frac{4}{k} \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{m^2}\right) = R \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) .$$

Die neue Konstante R, die „RYDBERG-RITZsche Konstante"[1347] (oder kurz: RYDBERGsche Zahl), hat den Wert

$$R = 109677{,}691\ cm^{-1}.$$

Mit welcher Genauigkeit die Linien der BALMER-Serie durch die vorstehend gegebene Formel dargestellt werden, ist aus folgender Zusammenstellung der gemessenen und der berechneten Werte für die ersten sieben Glieder dieser Serie zu ersehen.

Wellenlängen der BALMER-Serie in $\mu\mu$ ($n = 2$).[1348]

m =	3	4	5	6	7	8	9
λ beobachtet	656,280	486,133	434,047	410,174	397,006	388,900	383,538
λ berechnet	656,280	486,138	434,051	410,178	397,011	388,909	383,543
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 10^6$	± 0	+ 10	+ 9	+ 10	+ 13	+ 23	+ 13

Die berechneten Werte stimmen also im Mittel auf etwa $^1/_{100000}$ mit den gemessenen überein, ein Ergebnis, das die spektroskopischen Methoden für den Zweck der Bestimmung universeller optischer Konstanten (auf Grund der im folgenden Kapitel zu erörternden Anwendungen der Quantenlehre) in die vorderste Reihe der physikalischen Hilfsmittel einrücken läßt. Gleichzeitig gibt die Genauigkeit, mit der optische Wellenlängen gemessen werden können (siehe die Anmerkung unter der Tabelle auf S. 1288), eine Vorstellung von der Präzision spektroskopischer Methoden.

Die Bedeutung der BALMERschen Formel beschränkt sich nun aber nicht auf die nach ihrem Urheber benannte Linienserie, sondern hat ganz allgemeine Bedeutung gewonnen.

Durch Einsetzen der Zahl 1 für n und der Reihe der ganzen Zahlen von 2 an aufwärts für m liefert sie die Wellenzahlen der LYMAN-Serie und durch Einführung von $n = 3$ und $m = 4, 5$ usw. diejenige der RITZ-PASCHEN-Serie.

Darüber hinaus lassen sich aber auch alle anderen bisher genauer untersuchten Linienserien durch ähnliche Formeln darstellen, wenn auf besondere Eigentümlichkeiten der Elementaratome Rücksicht genommen wird.

[1347] J. R. RYDBERG, Phil. Mag. [5] *29*, 331 (1890); W. RITZ, Ann. d. Physik [4] *12*, 264 (1903).

[1348] F. PASCHEN und R. GÖTZE, Seriengesetze der Linienspektren (Springer, Berlin, 1922), S. 24.

Es möge an dieser Stelle noch einiges über die neuere Erkenntnis des Baues der Bandenspektren und seine Darstellung durch Formeln hinzugefügt werden.

Eine Bande ist ein System sehr zahlreicher Linien, die an einer Stelle, dem Bandenkopfe (begrenzt durch die Bandenkante) gehäuft erscheinen. Äußerlich besteht also eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Serie. Während aber bei dieser die Zahl der Einzellinien unendlich groß, eine Trennung an der Seriengrenze unmöglich ist, bleibt die Dichte der Linienfolge an den Bandenköpfen stets endlich.

Der Bandenkopf kann nach der langwelligen oder nach der kurzwelligen Seite des Spektrums zu liegen; im ersteren Falle ist die Bande noch violett, im letzteren noch rot „abschattiert".

Gewöhnlich treten die Banden nicht einzeln auf, sondern es bilden mehrere Einzelbanden (oder Teilbanden) eine Bandengruppe. Mehrere Bandengruppen fügen sich oft zu einem Bandensystem zusammen, und ein einziger Träger von Bandenemission (oder -absorption) besitzt vielfach mehrere Bandensysteme.

Das Aussehen derartiger Bandenspektren bei starker Auflösung läßt die Abbildung 2 auf Tafel V erkennen.[1348a] Sie gibt ein kurzes Stück des Absorptionsspektrums des Joddampfes, wie es beim Durchtritt von Sonnenlicht entsteht, wieder. Die Linien des Joddampfes sind die kurzen Linien der Aufnahme, während die langen Linien Fraunhofersche Linien des Sonnenspektrums sind. Die Entfernung der beiden D-Linien voneinander gibt einen Begriff von der Stärke der Auflösung.

Da nun die Linien einer Einzelbande meist nicht auf das Intervall zwischen zwei benachbarten Bandenköpfen beschränkt sind, sondern auch noch durch die nächste Bande oder weitere Banden hindurchlaufen, entsteht begreiflicherweise im allgemeinen ein überaus verworrenes Bild, dessen Deutung große Schwierigkeiten bereitet. Erst die in neuerer Zeit gewonnene Erkenntnis des Wesens der genügend isolierte Einzelbanden aufweisenden ultraroten Absorptionsspektren zusammengesetzter Gase hat den Ausgangspunkt für das Eindringen in die Bedeutung der Bandenspektren allgemein und für die Verknüpfung der empirischen Bandenformeln mit den Serienformeln ermöglicht.[1349]

Die erste brauchbare Formel für die Anordnung der Linien in einer Einzelbande rührt von H. Deslandres[1350] her. Sie lautet in zweckmäßiger Umformung[1350a]

$$\nu = A \pm 2Bm + Cm^2.$$

Hier bedeuten ν die Schwingungszahl $\left(= \frac{c}{\lambda}\right)$, A, B und C individuelle Konstanten, während für m die Reihe der ganzen Zahlen einzusetzen ist.

Die Linien einer Bande beginnen innerhalb der Bande an der Stelle $m = 0$; $\nu = A$ und laufen in zwei Teilreihen, von denen die

---

[1348a] Nach H. Konen, Spektroskopie (in Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. II, S. 568; Vereinigung wissensch. Verleger, Berlin, 1919).

[1349] Eine eingehende Darstellung dieser Zusammenhänge, die hier nur angedeutet werden können, ist zu finden bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl. (Vieweg, Braunschweig, 1922).

[1350] Eine Übersicht der hierhergehörigen Einzelarbeiten gibt H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, II, S. 474.

[1350a] A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 521.

eine der Formel mit positivem, die andere der Formel mit negativem Gliede 2 Bm entspricht. Die erstere läuft vom Bandenkopfe weg, die letztere zunächst auf den Bandenkopf zu, kehrt in diesem um und läuft dann in gleicher Richtung wie die erstere Teilreihe, sich in deren Zwischenräume einfügend. Die Bandenkante hat also die Bedeutung der Umkehrstelle der (negativen) Linienreihe.

Die bisher am besten bekannte und in der angegebenen Weise rechnerisch aufgelöste Bande ist eine Absorptionsbande des Sauerstoffs im roten Ende des Sonnenspektrums. Eine Darstellung dieser Bande bringt die Abbildung 3 auf Tafel V.[1350b] Die einzelnen Bandenelemente sind hier nicht einfache Linien, sondern Dubletts. Die höheren Glieder des negativen Zweiges (rechts von der Umkehrstelle) entziehen sich wegen ihrer Schwäche der deutlichen Wahrnehmung.

Bandenspektren sind, wie schon erwähnt, den Molekeln von Elementen oder von Verbindungen verschiedener Elemente eigentümlich. In den Konstanten A, B und C stecken außer dem Planckschen Wirkungsquantum h unter anderem die Eigenfrequenzen der intramolekularen Schwingungen und die Trägheitsmomente der Molekeln.

Auch die Lage der verschiedenen Bandenköpfe in einer Bandengruppe läßt sich durch Formeln darstellen und ist nunmehr der quantentheoretischen Berechnung zugänglich geworden.

Als bemerkenswerte Besonderheit sei erwähnt, daß in den ultraroten Absorptionsspektren der Gase mehrere Einzelbanden nachgewiesen worden sind, deren Lage zueinander durch ganzzahlige Frequenzbeziehungen (entsprechend den Grundtönen und harmonischen Obertönen der Akustik) geregelt ist.

536. Optische Spektren und Atombau. Zu den größten Leistungen der Physik aller Zeiten zählt die theoretische Herleitung der empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten der Linienspektren aus der modernen Theorie des Atombaus mit Hilfe der Quantenlehre. Die fundamentale Bedeutung dieser Ergebnisse rechtfertigt eine etwas ausführlichere, wenn auch tunlichst elementar gehaltene Darstellung der wichtigsten Grundlagen.

Zum Verständnis der Gedankengänge ist es erforderlich, schon an dieser Stelle auf die neueste Atomtheorie einzugehen, zumal da auch in einem der nächstfolgenden Kapitel davon Gebrauch gemacht werden muß. An sich gehört sonst die Lehre vom Atombau in die Abschnitte über die chemische Verwandtschaft (12. Buch).

Die Tatsachen der Elektrochemie legten, wie uns aus früheren Erörterungen bekannt ist, den Gedanken nahe, daß sehr enge Beziehungen zwischen den Erscheinungen der chemischen Valenz und der Bildung elektrisch geladener Atome und Atomgruppen, der Ionen, bestehen müssen. Die neuere Forschung hat uns einen entscheidenden Schritt weiter gebracht und zu der Erkenntnis geführt, daß die chemische Valenz geradezu elektrischen Ursprungs ist. Die Bindung von Atomen aneinander kommt danach durch die Wirkung elektrischer Anziehungen zustande, und somit müssen elektrische Ladungseinheiten, d. h. negative Einheiten oder Elektronen einerseits und positive, stets an materielle

[1350b] Verkleinerung (8 : 1) nach H. A. Rowlands Photographischem Atlas des normalen Sonnenspektrums (Baltimore, 1888).

Träger gebundene Ladungseinheiten anderseits, Bestandteile der Elementaratome sein. Durch Übertragung der leicht beweglichen Elektronen kommt die Erscheinung der Ionisation und die Ausbildung von Ladungsunterschieden, auf welche die Anziehungskraft der chemischen Verwandtschaft zurückgeführt wird, zustande.

Die Beobachtung des Verhaltens verschiedener Stoffe beim Eindringen der von radioaktiven Elementen ausgesandten α-Strahlen (siehe Kapitel 540) gab den Anstoß zur Aufstellung des Atommodells von E. RUTHERFORD.[1351] Dieses ist dadurch gekennzeichnet, daß um einen positiv geladenen Kern von außerordentlicher Kleinheit Elektronen angeordnet sind, und zwar in solcher Zahl, daß das Ganze nach außen hin unelektrisch erscheint.

Diesem Gebilde wurde jedoch erst Leben und Harmonie eingehaucht durch die geniale Theorie von N. BOHR[1352], die das RUTHERFORDsche Atommodell vom Standpunkte der PLANCKschen Quantentheorie betrachtet und rechnerisch behandelt.

Der Gedankengang ist in den wesentlichen Zügen folgender:

Damit das Atomgebäude stabil ist, müssen die Elektronen um den positiven Kern in Bahnen kreisen, die quantentheoretisch „erlaubt" sind, d. h. ganzzahlige „Quantenzahlen" aufweisen. Was das bedeutet, wird alsbald klar werden.

Wir nehmen als einfachsten Fall an, daß ein einziges Elektron mit der Ladung — e sich um den Kern von der Ladung + E bewegt, und zwar in einer Kreisbahn vom Radius r. Der Kern soll in erster Annäherung als feststehend gelten. Dann muß in jedem Augenblicke und in jedem Punkte seiner Bahn die auf das Elektron wirkende Fliehkraft gerade gleich der zwischen Kern und Elektron wirkenden COULOMBschen Anziehungskraft sein, d. h. die Gleichung

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = \frac{E \cdot e}{r^2} \qquad (1)$$

erfüllt sein, wenn m die (scheinbare) Masse des Elektrons, v seine konstante lineare Bahngeschwindigkeit darstellt. Bedeutet ferner $\mathring{\nu}$ die Frequenz der Rotation, d. h. die Zahl der vollen Umläufe in einer Sekunde, so ist $v = 2\,r\,\pi \cdot \mathring{\nu}$ und somit

$$m \cdot 4\,r\pi^2 \cdot \mathring{\nu}^2 = \frac{E \cdot e}{r^2} \qquad \text{und}$$

$$\mathring{\nu} = \frac{1}{2\,\pi}\sqrt{\frac{E \cdot e}{m \cdot r^3}} \qquad (2).$$

Damit ist bei gegebenen Ladungswerten und gegebener Masse des Elektrons der Zusammenhang zwischen Rotationsgeschwindigkeit und Bahnradius für jede beliebige Lage des Elektrons zum Atomkern festgelegt.

Nun sind aber nicht alle derartigen Bahnen nach der Quantentheorie möglich, vielmehr nur solche, in denen sich der Umlauf des Elektrons

---

[1351] Phil. Mag. [6], *21*, 669 (1911).

[1352] Phil. Mag. [6], *26*, 1 (1913). Diese und eine Reihe weiterer Arbeiten sind in deutscher Übersetzung als „Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913—1916" von H. STINTZING herausgegeben worden (Vieweg, Braunschweig, 1921).

ohne Energieverlust, d. h. strahlungslos, vollzieht. Das aber sind Bahnen, die bestimmten Quantenbedingungen genügen. Die im vorliegenden Falle eines „Rotators" zu erfüllende Bedingung ist die, daß das Impulsmoment p des Rotators ein ganzzahliges Vielfaches des Wertes $\frac{h}{2\pi}$ ist[1352a], daß also in der Gleichung

$$p = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad , \qquad (3)$$

in der h das PLANCKsche Wirkungsquantum bedeutet, n eine ganze Zahl ist („Quantelung" des Impulsmoments).

Unter Impulsmoment (oder Bewegungsgröße) versteht man in der Kinematik den Differentialquotienten der kinetischen Energie E_k nach der Geschwindigkeit. Bei geradliniger Bewegung $\left(E_k = \frac{m}{2} \cdot v^2\right)$ ist also $p = \frac{dE_k}{dv} = m \cdot v$. Im Falle der Rotation gelten die analog gebauten Gleichungen

$$E_k = \frac{J}{2} \cdot \omega^2 \qquad \text{und}$$

$$p = \frac{dE_k}{d\omega} = J \cdot \omega \quad ,$$

in denen J das Trägheitsmoment $(= m \cdot r^2)$ und ω die Winkelgeschwindigkeit (in 1 sec zurückgelegter Winkel der Drehbewegung $= 2\pi\mathring{\nu}$) bedeutet. Setzt man die Klammerwerte für J und ω ein, so resultiert

$$p = mr^2 \cdot 2\pi\mathring{\nu} = n \cdot \frac{h}{2\pi} \qquad (4).$$

Zur Ermittelung der quantentheoretisch „erlaubten" Bahnen $\left(p = n \cdot \frac{h}{2\pi}\right.$ mit ganzzahligem $\left.n\right)$ ist Gleichung (2) nach zweckmäßiger Umformung mit Gleichung (4) zu kombinieren. Es ergibt sich

$$4\pi^2 \cdot mr^3 \cdot \mathring{\nu}^2 = E \cdot e \qquad (2^a)$$

$$2\pi \cdot mr^2 \cdot \mathring{\nu} = n \cdot \frac{h}{2\pi} \qquad (4).$$

(2^a) durch (4) dividiert, liefert

$$r \cdot \mathring{\nu} = \frac{E \cdot e}{n \cdot h} \qquad (5)$$

Setzt man darin den Wert von $\mathring{\nu}$ aus Gleichung (2) ein, so erhält man die Gleichung

$$r = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot E \cdot e} \qquad (6)$$

als Ausdruck für die Radien der „erlaubten" Bahnen des Elektrons (mit nur ganzzahligen Werten von n).

In solchen „Quantenbahnen" bewegt sich das Elektron gewissermaßen reibungslos, ohne Energieverluste, und erinnert in diesem Zustande an die um ihren Zentralkörper kreisenden Weltkörper. In anderer Hinsicht aber besteht ein grundlegender Unterschied zwischen den kos-

[1352a] Die nähere Begründung, die an dieser Stelle zu weit führen würde, ist zu finden bei A. SOMMERFELD, l. c. (s. Fußnote 1349), S. 244.

mischen Bewegungen und den „mikrokosmischen" Bewegungen der Elektronen.

Gelangt ein kleiner Weltkörper zufällig in das Gravitationsfeld eines großen Zentralkörpers, z. B. ein Komet in das der Sonne, so nähert er sich diesem und gewinnt dabei ebensoviel an kinetischer Energie, wie er bei seinem Fall im Schwerefelde des Zentralkörpers an potentieller Energie verliert. Der Übergang von potentieller in kinetische Energie vollzieht sich also ohne Energieverlust (reibungslos). Gleichartige Verhältnisse würden obwalten, wenn ein in Rotation um seinen Zentralkörper befindlicher Weltkörper plötzlich freiwillig aus einer ferneren Bahn in eine nähere spränge (was allerdings freiwillig niemals geschieht).

Derartige Sprünge aus ferneren Bahnen in dem Kern nähere führen aber die Elektronen freiwillig aus, während ihr Übergang von näheren (niederen Quanten-) Bahnen in fernere (höhere Quanten-) Bahnen nur unter äußerem Zwange (bei Energiezufuhr) erfolgt. Bei jedem Sprunge von einer höheren nach einer niederen Quantenbahn gibt nun das Elektron die dem Unterschiede der Energieniveaus in diesen beiden Bahnen entsprechende Energie ab, und zwar in Form monochromatischer Strahlung, deren Frequenz (ν) durch die Gleichung

$$\Delta E = h \cdot \nu \qquad (7)$$

festgelegt ist.[1353] Das ist also eine zweite Quantenbedingung.

Im Sinne dieser Auffassung verdankt jede Spektrallinie ihre Entstehung einem ganz bestimmten Quantensprunge eines Elektrons, und dies ist die Grundlage der Bohrschen Theorie der Spektralserien. Sie liefert in der Anwendung auf das Atommodell des Wasserstoffs in verblüffend einfacher und durchsichtiger Weise die Formel der Balmer-Serie und der übrigen Wasserstoffserien, wie sich sogleich zeigen wird.

Der Wert ΔE setzt sich als Abnahme der mechanischen Gesamtenergie des Elektrons bei einem Quantensprunge zusammen aus zwei Summanden, von denen der eine potentiellen, der andere kinetischen Ursprungs ist.

Die potentielle Energie des Elektrons ist in der Entfernung r_n vom Kern (Quantenzahl n)

$$E_p = \text{const.} - \frac{E \cdot e}{r_n} = \text{const.} - mv^2 \text{ (s. Gleichung 1)} \qquad (8),$$

die kinetische Energie

$$E_k = \frac{m}{2} v^2 = \frac{E \cdot e}{2 r_n} = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot E^2 \cdot e^2}{h^2 \cdot n^2} \text{ (s. Gleichung 6 u. 8)} \qquad (9).$$

Mithin ist die mechanische Gesamtenergie des Elektrons

$$E_p + E_k = \text{const.} - \frac{m}{2} v^2 = \text{const.} - \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot E^2 \cdot e^2}{h^2 \cdot n^2} \qquad (10).$$

Springt nun das Elektron von einer weiteren Bahn mit der höheren Quantenzahl n_2 auf eine engere Bahn mit der niederen Quantenzahl n_1, so verliert es den Energiebetrag

$$\Delta E = (E_p + E_k)_{n_2} - (E_p + E_k)_{n_1} = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot E^2 \cdot e^2}{h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \qquad (11).$$

[1353] Die optische Frequenz ν ist nicht mit der Rotationsfrequenz $\hat{\nu}$ zu verwechseln.

Für die Frequenz der dabei ausgesandten monochromatischen Strahlung folgt somit nach Gleichung (7)

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot E^2 \cdot e^2}{h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (12)$$

oder, da E für eine bestimmte Atomart einen konstanten Wert besitzt und auch alle übrigen Größen in dem vor der Klammer stehenden Bruche Konstanten sind:

$$\nu = K \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (13).$$

Setzt man in dieser Gleichung $n_1 = 2$ und für n_2 die Reihe der ganzen Zahlen von 3 an aufwärts, so erhält man ν-Werte, die augenscheinlich in den gleichen Beziehungen zueinander stehen, wie sie die Balmersche Formel angibt (nur daß dort m für n_2 und n für n_1 steht).[1353a]

Damit die so gewonnene Serie von Spektrallinien tatsächlich mit der Balmer-Serie identisch wird, ist nur noch Identität des Quotienten der Konstante K durch die Lichtgeschwindigkeit c mit der Rydbergschen Konstante R erforderlich.[1354]

Setzt man in den Ausdruck

$$\frac{K}{c} = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot E^2 \cdot e^2}{h^3 \cdot c} \qquad (14)$$

die Zahlenwerte ein:

m (Masse des Elektrons) $= 0{,}8996 \cdot 10^{-27}$ g;[1355]
$E = e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ cm $^{\frac{3}{2}}$ g $^{\frac{1}{2}}$ sec^{-1} (elektrostat. Einheiten);
$h = 6{,}53 \cdot 10^{-27}$ erg sec $= 6{,}53 \cdot 10^{-27}$ cm^2 g sec^{-2} sec;
$c = 2{,}9985 \cdot 10^{10}$ cm sec^{-1},

so ergibt sich der Wert

$$\frac{K}{c} = \frac{2\pi^2 \cdot 0{,}8996 \cdot (4{,}774)^4 \cdot 10^{-67}\ \text{cm}^6\,\text{g}^3\,\text{sec}^{-4}}{(6{,}53)^3 \cdot 2{,}9985 \cdot 10^{-71}\ \text{cm}^7\,\text{g}^3\,\text{sec}^{-4}} = 1{,}10 \cdot 10^5\ \text{cm}^{-1} \qquad (15).$$

Das ist aber in der Tat mit einer Genauigkeit, die derjenigen der benutzten Daten entspricht, der Wert der Rydbergschen Konstante, und damit ist der Schlußstein in die Grundlage der Bohrschen Theorie der Spektralserien eingefügt.

Man kann umgekehrt die auf andern Gebieten unerreichte Präzision spektroskopischer Messungen dazu benutzen, aus dem sehr genau bekannten Zahlenwerte von R und sonstigen geeigneten Daten die in der obigen Rechnung verwendeten Werte (c, h usw.) genauer zu bestimmen, als es auf irgendeinem anderen Wege möglich ist.

Die geometrischen und energetischen Beziehungen, welche die Bohrsche Theorie liefert, gewinnen an Anschaulichkeit durch eine graphische Darstellung, wie sie in schematischer Weise die Figur 181 gibt.

[1353a] Das m des Klammerausdrucks in der Balmerschen Formel hat natürlich nichts mit dem Werte m = Masse des Elektrons zu tun und darf mit diesem nicht verwechselt werden.

[1354] K muß durch c dividiert werden, weil ν in der Balmerschen Formel die Wellenzahl ($\frac{1}{\lambda}$ = Wellenlängen auf 1 cm), hier jedoch die Schwingungszahl ($\frac{c}{\lambda}$ = Schwingungen in der Sekunde) bedeutet.

[1355] Nach W. Gerlach, Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie (Sammlung Vieweg, Heft 58), S. 137.

Um den positiven Atomkern sind die ersten vier Bohrschen Kreise der Elektronenbewegung, also die Kreise mit den Quantenzahlen $m = 1$ bis $m = 4$, gezogen.

Springt ein Elektron vom 3. zum 2. Kreise, so wird die Linie $H\alpha$ der Balmer-Serie emittiert, ein Sprung vom 4. zum 2. Kreise liefert die Linie $H\beta$ usw. Für alle Linien dieser Serie ist gemeinsames Ziel der Sprünge der 2. Bohrsche Kreis. Die Seriengrenze entspricht dem Einspringen eines aus unendlicher Entfernung (Quantenzahl $m = \infty$) kommenden Elektrons in denselben zweiten Kreis. Die Wellenzahl

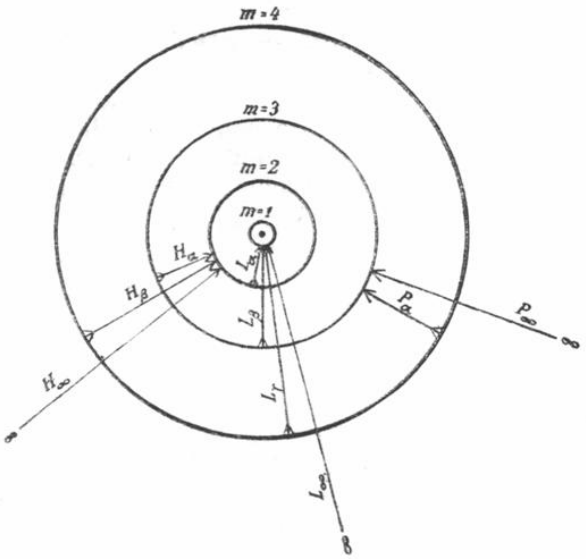


Fig. 181.

Schema der Entstehung der Wasserstoff-Serien nach der Theorie von Bohr.

der Seriengrenze ist in den Wasserstoffserien allgemein gegeben durch die Beziehung

$$\nu_\infty = R \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) = R \cdot \frac{1}{n^2} \quad ;$$

im Falle der Balmer-Serie wird also $\nu_\infty = \frac{R}{4}$.

Die Linien der Lyman-Serie kommen durch Elektronensprünge von äußeren Kreisen in den ersten Kreis ($n = 1$; $m = 2, 3, 4$ usw.) zustande. Die Seriengrenze hat die Wellenzahl $\nu_\infty = R \cdot \frac{1}{1^2} = R$. In der Figur ist diese Serie durch das Symbol L ($L\alpha$, $L\beta$ usw.) angedeutet.

Bei der Ritz-Paschen-Serie schließlich enden alle Elektronensprünge im 3. Kreise ($n = 3$; $m = 4, 5, 6$ usw.). Für diese Serie ist in der Figur das Symbol P ($P\alpha$ usw.) gewählt worden. Die Seriengrenze liegt bei der Wellenzahl

$$\nu_\infty = R \cdot \frac{1}{3^2} = \frac{R}{9} \quad .$$

Die Werte $\frac{1}{n^2}$ und $\frac{1}{m^2}$ (oder in anderen Fällen entsprechende, aber komplizierter gebaute Ausdrücke) heißen die Serien-Terme, und zwar

der für eine bestimmte Serie konstante Wert $\left(\frac{1}{n^2}\right)$ der konstante Term und der durch Einsetzen ganzer Zahlen in ansteigender Reihe variable Wert $\left(\frac{1}{m^2}\right)$ der Laufterm der Serie.

Die Radien der Bohrschen Kreise stehen, wie die Gleichung (6) zeigt, im Verhältnis der Quadrate der ganzen Zahlen.

In der Figur 181 sind die Radien der Kreise im richtigen Verhältnis (1 : 4 : 9 : 16) der Zeichnung zugrunde gelegt.

Der Radius des ersten Bohrschen Kreises berechnet sich nach Gleichung (6) zu

$$r_1 = \frac{1^2 \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot E \cdot e} = 0{,}532 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Auf diesem Kreise befindet sich das umlaufende Elektron in seiner stabilsten Bahn; diesem Zustande wird also das Wasserstoffatom unter Abgabe strahlender Energie freiwillig zustreben. Es ist der Normalzustand des nicht durch Energiezufuhr von außen angeregten, in diesem Sinne also ruhenden Atoms. Der Durchmesser des Wasserstoffatoms in diesem Zustande entspricht genau der „Molekulardimension". Der Raumbedarf des Atoms wird also nicht bestimmt durch die Größe des Kerns, in dem die Atommasse im wesentlichen konzentriert ist, sondern durch die Größe der äußersten Elektronenbahn. Der Kern des Wasserstoffatoms besitzt nur einen Durchmesser von höchstens $2 \cdot 10^{-13}$ cm.

Da der erzwungene Eintritt von Elektronen in entferntere Quantenbahnen eine Hebung des Atomsystems in höhere Energieniveaus bedeutet, ergibt sich dadurch auch eine Abnahme der Stabilität mit steigender Quantenzahl oder eine Abnahme der Wahrscheinlichkeit der Existenz von Atomzuständen, denen derartig ausgedehnte Elektronenbahnen entsprechen.

Es werden also beim Eintritt einer Anregung durch Energiezufuhr die höheren Quantenzustände seltener sein als die niederen, mithin auch Sprünge von näher gelegenen Quantenbahnen auf eine bestimmte niedere häufiger sein als solche von weiter entfernten. Das bedeutet aber, daß die Ereignisse, welche die langwelligeren Linien einer bestimmten Serie hervorrufen, häufiger eintreten als diejenigen, auf denen die Existenz der kurzwelligeren Linien beruht. Dies ist der Grund für die Abstufung der Helligkeit der Serienlinien.

Gleichzeitig erklärt sich aus diesen Überlegungen in einfacher Weise die Beobachtung, daß unter irdischen Bedingungen, also z. B. bei der Erregung des Wasserstoffspektrums im Geissler-Rohre, die höheren Glieder der Balmer-Serie nicht mehr beobachtet werden. Damit die elektrische Entladung im Spektralrohre eintritt, darf nämlich der Druck des Gases einen gewissen Grenzwert nicht unterschreiten. In diesem Zustande befinden sich die Gasmolekeln (bzw. Atome) in bestimmten mittleren Abständen voneinander. Alle Quantenzustände, in denen der Atomradius größer ist als dieser mittlere Abstand der Atome, müssen zu gegenseitigen Störungen der Elektronenbewegungen führen und sind daher schon aus diesem Grunde besonders instabil. Die ihnen entsprechenden Serienlinien kommen also nicht oder doch nicht in nachweisbarem Umfange zustande. Dagegen herrschen augenscheinlich auf manchen Weltkörpern Bedingungen des Drucks und der Temperatur,

unter denen auch solche Zustände des Wasserstoffatoms relativ stabil sind, wie aus dem Auftreten der höheren Glieder der BALMER-Serie im Spektrum derartiger Gestirne hervorgeht.

Das Wasserstoffatom stellt mit seinem einfach positiv geladenen Kerne und nur einem Elektron den einfachsten Fall der „Zweikörpersysteme" dar.

Weitere Fälle, die ebenfalls leicht zu übersehen sind, bestehen in einem mehrfach geladenen Kern mit ebenfalls einem kreisenden Elektron. Während aber das Wasserstoffatom nach außen elektrisch neutral erscheint, besitzen Zweikörpersysteme mit mehrfacher Kernladung einen Überschuß an positiver Ladung und erscheinen demgemäß nach außen geladen (ionisiert).

Von diesen Fällen soll hier nur das einfach positiv geladene Heliumatom, das Heliumion He+, Erwähnung finden.

Um seinen zweifach positiv geladenen Kern kreist ein einziges Elektron. Die Quantenbahnen dieses Elektrons und die aus seinen Quantensprüngen entstehenden Spektralserien lassen sich ebenfalls nach den bei der Theorie der Wasserstoffserien dargelegten Grundsätzen berechnen. Nur ist dabei zu beachten, daß in diesem Falle

$$E = 2e \text{ und nicht, wie beim Wasserstoffatom, } = e \text{ ist.}$$

In der sich ergebenden Wellenzahlgleichung tritt daher die Kernladungszahl Z, die in unserem Falle = 2 ist, im Quadrat auf, und so ergibt sich als allgemeinster Ausdruck für die Spektralserien aller Zweikörpersysteme die Gleichung

$$\nu = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot E^2 \cdot e^2}{h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot Z^2 \cdot e^4}{h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = Z^2 \cdot R \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \quad (16).$$

Im Falle des ionisierten Heliums ist $Z^2 = 4$, und es sind in der Tat mehrere Serien von Heliumlinien bekannt, die sich aus der Gleichung

$$\nu = 4R \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

herleiten, z. B. solche, bei denen einmal n = 3, m = 4, 5, 6 usw., das andere Mal n = 4, m = 5, 6, 7 usw. zu setzen ist.

Die zweite dieser Serien (PICKERING-Serie) fällt in der Hälfte ihrer Linien sehr nahe mit der BALMER-Serie zusammen, nämlich in denjenigen Linien, bei denen m eine gerade Zahl ist. Für m = 6 ist z. B.

$$\nu = 4R \cdot \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{6^2}\right) = R \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) \quad ,$$

d. h. diese Linie würde genau mit der Linie $H\alpha$ der BALMER-Serie zusammenfallen müssen, wenn der Wert von R bei Wasserstoff und bei Helium identisch wäre.

Das ist nun aber nicht der Fall, sondern jeder der beiden Stoffe hat einen individuellen R-Wert. Diese aus den bisherigen Erörterungen noch nicht verständliche Erscheinung beruht auf Folgendem. Bei der Bewegung des Elektrons um den Kern ist letzterer bisher stillschweigend als relativ feststehend angenommen worden. In Wirklichkeit führt aber auch der Kern eine Bewegung aus, entsprechend der kosmischen Tatsache der Bewegung von Zentralkörper und Satellit um den gemeinsamen Schwerpunkt. Diese Mitbewegung des Kernes bedingt eine

Abhängigkeit des R-Wertes vom Massenverhältnis zwischen Elektron und Kern, so zwar, daß die „individuelle" Konstante R sich aus der „universellen", für eine (im Verhältnis zur Elektronmasse) unendlich große Kernmasse geltenden Konstante R_∞ gemäß der Gleichung

$$R = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M}} \qquad (17)$$

herleitet, in welcher m die Masse des Elektrons, M diejenige des Kerns bedeutet.

Aus der Verschiedenheit von R_H und R_{He+} berechnet sich

$$R_\infty = 109737{,}11 \pm 0{,}06 \text{ cm}^{-1} .$$

Spektren, wie das des ionisierten Heliums He+, heißen wasserstoffähnlich. Die Wasserstoffähnlichkeit beruht auf dem Vorhandensein eines Zweikörpersystems (einfach oder mehrfach geladenem Kern mit einem Elektron).

Sehr viel verwickelter werden die Verhältnisse, wenn mehr als ein Elektron den Kern umkreist. Dann entstehen die „Mehrkörperprobleme", welche der rechnerischen Erfassung derartiger Systeme große Schwierigkeiten bereiten. Es handelt sich dabei um die Wechselwirkung von anziehenden und abstoßenden Kräften. Die Kompliziertheit der Verhältnisse wächst mit der Zahl der vorhandenen Elektronen, die von einer bestimmten Zahl ab in mehreren Sphären um den Kern angeordnet sind. Auf die Struktur derartiger Atome wird noch an anderer Stelle einzugehen sein.

Wasserstoffunähnlich sind z. B. die Spektren der Alkalimetalle, deren Seriensysteme wesentlich verwickelteren Gleichungen gehorchen, als wir sie bei den wasserstoffähnlichen Spektren kennen gelernt haben. Eine nähere Erörterung würde zu weit führen.

Schließlich sei noch kurz erwähnt, daß die Elektronen sich meist nicht in Kreisen, sondern in Ellipsen um den Kern bewegen, aber eine bestimmte Art von Elektronen in einer bestimmten Atomart stets entweder in Kreisen oder in Ellipsen.

537. Besonderheiten der Röntgenstrahlen.[1356] Nachdem W. C. Röntgen im Jahre 1895 die nach ihm benannten Strahlen entdeckt hatte[1357], blieb das neue Phänomen ein Jahrzehnt lang für die Physik nahezu unfruchtbar, während die Technik und namentlich die Medizin reichen Nutzen aus dem Durchdringungsvermögen dieser Strahlen gegenüber optisch undurchsichtigen Körpern zogen. Alle Versuche, hinter das Geheimnis der neuen Strahlenart zu kommen, scheiterten an dem Fehlen von Brechungs- und Beugungserscheinungen. Erst 1905 gelang der Nachweis der Polarisation von Röntgenstrahlen[1358] und damit die Feststellung der Transversalwellenstruktur. Ihren eigentlichen Aufschwung nahm die Röntgenstrahlenforschung aber erst durch die Entdeckung der Interferenz der Röntgenstrahlen in Krystallen[1359] und die Verwendung von

[1356] Eine ausführliche Darstellung der Physik der Röntgenstrahlen gibt E. Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. I, S. 151 (Akadem. Verlagsges., Leipzig, 1919).

[1357] Veröffentlicht u. a. in Wied. Ann. *64*, 1 (1898).

[1358] Ch. G. Barkla, Phil. Trans. *204*, 467 (1905).

[1359] W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue, Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wissensch. München, *1912*, 303; Ann. d. Physik [4], *41*, 971 (1913).

Krystallflächen als Beugungsgitter zur spektralen Zerlegung der Röntgenstrahlung.[1359a] Seitdem ist eine besondere „Röntgenoptik" entstanden, deren Ergebnisse für die Erforschung einerseits der Krystallstruktur, anderseits des Atombaus ungeahnte Bedeutung gewonnen haben.

Die Entstehung der Röntgenstrahlen in der Röntgenröhre vollzieht sich folgendermaßen. Legt man an eine mit Gas gefüllte, mit Elektroden versehene Glasröhre eine elektromotorische Kraft angemessener Größe, so tritt bei einem bestimmten niedrigen Gasdrucke, der von der angelegten Spannung abhängt, eine Leuchterscheinung, das Glimmlicht, auf, und es geht ein elektrischer Strom, der Glimmstrom, durch die Röhre. Diese Erscheinung ist von dem Betriebe der Geisslerschen Röhre her bekannt. Verringert man den Gasdruck mehr und mehr, so hört schließlich das Glimmlicht auf, und es erscheinen an seiner Stelle die Kathodenstrahlen, die von der Kathode ausgehen und beim Auftreffen auf die Glaswand der Röhre diese zu gelbgrüner Fluoreszenz anregen. An der Glaswand entstehen dann gleichzeitig die unsichtbaren Röntgenstrahlen. Das zur Hervorrufung dieser Erscheinung erforderliche hohe Vakuum (in Luft unterhalb etwa 0,01 mm Quecksilber) heißt Kathodenlichtvakuum. Bei noch weiter getriebener Entleerung verschwinden schließlich auch die Kathodenstrahlen und mit ihnen auch die Röntgenstrahlen.

In der endgültigen Form der Röntgenröhre läßt man nun die Röntgenstrahlen nicht an der Glaswand entstehen, sondern an einer der Kathode gegenübergestellten Metallfläche, der Antikathode, auf der man die senkrecht aus der Kathodenfläche austretenden Kathodenstrahlen durch Anwendung einer hohlspiegelförmigen Kathodenoberfläche zu einem „Brennfleck" konzentriert. Dieser ist die Ausgangsstelle der Röntgenstrahlung. Die Antikathode wird mit Rücksicht auf die starke Heizwirkung der konzentrierten Kathodenstrahlung aus hochschmelzendem Metall (z. B. Wolfram) hergestellt und nötigenfalls noch gekühlt.

Durch verschiedene Wirkungen der Röntgenstrahlen (von denen die Ionisation von Gasen, die Erregung von Fluoreszenz und die Hervorbringung photochemischer, insbesondere photographischer Wirkungen hier genannt seien) kann man nicht nur ihr Vorhandensein feststellen, sondern auch ihre Intensität messen. So fand sich denn bald, daß die Durchlässigkeit verschiedener undurchsichtiger Stoffe für Röntgenstrahlen verschieden ist und in großen Zügen im Einzelfalle mit der Dicke der durchstrahlten Schicht nach dem Gesetze von Lambert zusammenhängt. Unter sonst gleichen Verhältnissen scheint das Absorptionsvermögen mit dem Atomgewicht der Elemente, die das absorbierende Medium bilden, zuzunehmen. Jedoch liegen die Verhältnisse in Wirklichkeit recht verwickelt, was auf der zusammengesetzten Natur der gewöhnlichen Röntgenstrahlung beruht.

Je nach den Bedingungen ihrer Entstehung zeigen die Röntgenstrahlen verschiedenes Durchdringungsvermögen gegenüber demselben Medium. Das Durchdringungsvermögen wird auch als Härte bezeichnet. Je höher die Spannung ist, unter deren Einfluß die Kathodenstrahlen in der Röntgenröhre zustandekommen, desto härter sind auch die von ihnen auf der Antikathode ausgelösten Röntgenstrahlen. Die Höhe der Betriebsspannung richtet sich wieder nach dem Gasdruck im

[1359a] W. H. Bragg und W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. 88 A, 428 (1913).

Röntgenrohr. So kann man durch dessen Veränderung bald weichere, bald härtere Röntgenstrahlen erzeugen. Als praktisches Härtemaß dient das Absorptionsvermögen von Aluminium, das in weiten Grenzen eindeutige Beziehungen zur Härte aufweist.

Die spektrale Zerlegung der Röntgenstrahlen hat nun gelehrt, daß die Verschiedenheit der Härte auf der Verschiedenheit der Wellenlängen beruht. Die Härte ist um so größer, je kleiner die Wellenlänge (oder je höher die Frequenz) ist. Das bedeutet also, daß das Absorptionsvermögen des Aluminiums im Röntgenspektrum vom kurzwelligen nach dem langwelligen Ende hin zunimmt.

Das Schicksal der in ein absorbierendes Medium eindringenden Röntgenstrahlen ist recht verschiedenartig. Ein Teil geht geradlinig durch, ein anderer wird unter Umwandlung in Wärme vernichtet, ein dritter tritt nach allen Seiten zerstreut wieder aus (sekundäre Röntgenstrahlung), und endlich verursacht die eindringende Röntgenstrahlung auch noch Emission von Elektronen. Von diesen Erscheinungen beanspruchen die beiden letztgenannten besonderes Interesse. Ihr Verständnis setzt jedoch die Kenntnis der Natur und Entstehungsweise der primären Röntgenstrahlung voraus.

Diese hat sich nun als aus zwei verschiedenartigen Anteilen bestehend erwiesen. Der eine ist die „Bremsstrahlung", die ein kontinuierliches Spektrum liefert, also gewissermaßen „weißes Röntgenlicht" ist. Sie entsteht dadurch, daß die in den Kathodenstrahlen mit ungeheuren Geschwindigkeiten bewegten Elektronen beim Eindringen in die Antikathode gebremst werden. Jeder Energieverlust bewegter Elektronen aber ist eine Quelle elektromagnetischer Strahlung. Der Rest der Röntgenstrahlung ist die „charakteristische Strahlung" des Antikathodenmaterials, eine selektive Strahlung, die ein Linienspektrum liefert, das für jede Atomart individuell, im übrigen bei allen Elementen analog gebaut ist und aus verschiedenen Serien besteht. Entstehungsort ist das Elektronensystem des Atoms, in welchem die auftreffenden Kathodenstrahlelektronen Atomelektronensprünge verursachen. Beide Anteile, Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung, lassen sich mittels der Quantentheorie in zahlenmäßige Beziehung zur kinetischen Energie der Kathodenstrahlelektronen bringen. Die Maximalfrequenz, $\nu_{max.}$, die von einem mit der Geschwindigkeit v ankommenden Elektron von der Masse m ausgelöst werden kann, ist durch die Gleichung bestimmt

$$h \cdot \nu_{max.} = \frac{m}{2} \cdot v^2 = e \cdot V \quad ,$$

wobei e die Ladung des Elektrons, V die Spannung bedeutet, unter welcher der Kathodenstrahl entsteht. $\nu_{max.}$ kennzeichnet die kurzwellige Grenze des Bremsstrahlungsspektrums und gleichzeitig die höchste Frequenz, die in Form charakteristischer Strahlung auftreten kann.

Die Bremsstrahlung ist ferner polarisiert, weil die gebremsten Elektronenstöße alle in derselben Richtung verlaufen, die charakteristische Strahlung unpolarisiert, weil sich die Elektronensprünge in den Atomen in allen möglichen Richtungen des Raumes vollziehen.

Trifft nun primäre Röntgenstrahlung auf irgendein Medium auf, so erzeugt sie dort sekundäre Strahlung, die wieder einerseits aus kontinuierlicher („weißer") S t r e u s t r a h l u n g, anderseits aus der c h a-

rakteristischen Strahlung des getroffenen Mediums besteht. Die Entstehung der letzteren ist ein Analogon zur optischen Fluoreszenz und unterliegt, wie diese, der Einschränkung, daß die Maximalfrequenz der Fluoreszenzstrahlung nicht größer sein kann, als diejenige der erregenden Strahlung. Streustrahlung und primäre Bremsstrahlung zeigen identische Spektren.

Die Hervorrufung von Elektronenemission (sekundärer Kathodenstrahlung) als Begleiterscheinung der sekundären Röntgenstrahlung ist die genaue Umkehrung des Entstehungsvorganges der Röntgenstrahlen in der Röntgenröhre. Die Anwendung der Quantengleichung auf dieses Phänomen liefert die Erklärung für die experimentelle Feststellung, daß die Maximalgeschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen (gemessen etwa durch die Höhe eines Gegenpotentials, das sie eben nicht mehr überwinden können) mit der Maximalfrequenz der primären Röntgenstrahlung gesetzmäßig ansteigt. Diese Erscheinung bildet ein vollkommenes Seitenstück zum lichtelektrischen Effekt auf optischem Gebiete, der an anderer Stelle zu erörtern sein wird.

Die Röntgenspektren heißen auch Hochfrequenzspektren.

Zur Röntgenstrahlung gehört noch die beim freiwilligen Zerfalle radioaktiver Stoffe ausgesandte (besonders kurzwellige) γ-Strahlung. Sie tritt stets in Gemeinschaft mit sehr schneller Kathodenstrahlung (β-Strahlung) auf und ist mit dieser durch die oben kurz besprochenen röntgenlichtelektrischen Beziehungen ursächlich verknüpft, wie sich durch die gegenseitige Verwandelbarkeit dieser β-Strahlen in γ-Strahlen und umgekehrt beweisen läßt. Die γ-Strahlung ist im wesentlichen die charakteristische Strahlung des radioaktiven Elements, durch dessen Zerfall sie erzeugt wird.

538. Röntgenoptik und Krystallstruktur. Wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt wurde, hat die durch v. Laue angeregte Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlen beim Durchgange durch Krystalle eine neue Epoche der Röntgenoptik eingeleitet, die sich auf die Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen gründet.

Fällt ein Bündel von Röntgenstrahlen durch eine Krystallplatte, so zeigen sich auf einer von der durchgehenden Strahlung getroffenen photographischen Platte um den photographischen Eindruck des nicht abgelenkten Strahls herum Beugungsbildchen in einer für jede Krystallart charakteristischen Zahl und Anordnung. Diese Erscheinung wurde sogleich richtig als Wirkung der Beugung der Röntgenstrahlen an den Aufbauelementen der Krystallstruktur, den Atomen, gedeutet. Die Anordnung der Atome im Raumgitter eines Krystalls wird so unmittelbar aus dem „Laue-Diagramm“ erschlossen, dessen Auswertung allerdings keine ganz leichte Aufgabe ist.

Nach Bragg werden die Laue-Interferenzen durch Reflexion der Röntgenstrahlen an bestimmten Gitterebenen der Krystalle erzeugt. Diese Auffassung ist die jetzt allgemein gebräuchliche.[1359b]

[1359b] Eine Darstellung der Bedeutung der v. Laueschen Entdeckung für die Krystallographie gibt F. Rinne, Die Krystalle als Vorbilder des feinbaulichen Wesens der Materie (Gebr. Bornträger, Berlin, 1921).

Jedenfalls ist mit Hilfe der Röntgenoptik die Richtigkeit der auf S. 82 erwähnten Krystallstrukturtheorie in vollem Umfange experimentell bewiesen worden.

Die Ergründung der räumlichen Anordnung der Krystallstrukturelemente gestattet weiterhin die Berechnung der Entfernung der Gitterpunkte voneinander und des Abstandes zwischen zwei bestimmten Gitterebenen. So sind im Steinsalzkrystall je zwei den Würfelflächen parallele, abwechselnd mit Natriumatomen und Chloratomen besetzte Gitterebenen $2{,}814.10^{-8}$ cm voneinander entfernt. Dieses Ergebnis folgt aus der durch das LAUE-Diagramm erschlossenen abwechselnden Besetzung von Würfelecken durch Natriumatome und Chloratome mit Hilfe folgender Überlegung. Nennt man den oben erwähnten Abstand zweier Gitterebenen d, so ist dieselbe Größe zugleich der Abstand je zweier verschiedenartiger Atome, die abwechselnd auf den Ecken eines Würfels von der Größe d^3 sitzen. Jedes dieser 8 Atome (4Na + 4Cl) ist aber zugleich auch am Aufbau von noch 7 andern derartigen Würfeln beteiligt, wie man leicht einsieht, wenn man sich 8 gleiche Würfel zu einem größern Würfel von der Kantenlänge 2 d zusammengesetzt denkt. Auf jedes Paar ungleichartiger Atome oder auf je 1 Molekel NaCl entfällt also das Raumelement $\frac{8\,d^3}{4} = 2\,d^3$, und 1 Molekel = 58,76 g NaCl nimmt mithin den Raum von $2\,N\,d^3$ ccm ein, wenn N die AVOGADROsche Zahl $= 6{,}06.10^{23}$ ist. Da die Dichte des Steinsalzes zu 2,164 bestimmt worden ist, ergibt sich also

$$\left(\frac{58{,}46}{2{,}164} = 12{,}12\right) \cdot 10^{23} d^3 \text{ ccm}$$

$$\text{und } d = \sqrt[3]{\frac{58{,}46 \cdot 10^{-23}}{2{,}164 \cdot 12{,}12}} = 2{,}814 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad ,$$

wie oben angegeben. Die Genauigkeit von d wird durch diejenige von N als der am wenigsten genau bekannten Größe bestimmt.

d heißt die Gitterkonstante des Steinsalzes; von derselben Größenordnung sind die im übrigen individuellen Gitterkonstanten anderer Krystalle (Grenzen etwa $10{,}5.10^{-8}$ cm [Rohrzucker] und $1{,}775.10^{-8}$ cm [Diamant]).

Daß an derartig feinen Atomgittern, über welche die Wellenzüge des „optischen" Spektrums ohne Beugungserscheinungen hinweggehen, gerade die Röntgenstrahlen Beugung erleiden, ist ein Hinweis darauf, daß die Wellenlängen der Röntgenstrahlen von einer Größenordnung sein müssen, die derjenigen der Krystallgitterkonstanten nahe steht.[1360]

In der Tat zeigen die Röntgenstrahlen bei der Reflexion an den natürlichen Gittern der Krystallflächen in derselben Weise Interferenz, wie die Lichtstrahlen bei der Reflexion an künstlichen Strichgittern, und liefern daher unter diesen Bedingungen „normale" Gitterspektren.

In ihnen ist die Wellenlänge der einzelnen Strahlen aus der Gitterkonstante und der Lage im Spektrum (Entfernung vom ungebeugten Strahl) berechenbar. Auf diese Weise sind die Wellenlängen von Röntgenstrahlen gemessen worden; sie liegen ungefähr zwischen 10^{-9}

[1360] Zur Entstehung von Gitterspektren ist eine Gitterkonstante von mindestens $d = \frac{\lambda}{2}$ erforderlich.

und 10^{-7} cm. Ihre Kleinheit erklärt den Mangel von Beugungserscheinungen bei Anwendung „optischer" Hilfsmittel.

Einen wesentlichen praktischen Fortschritt in der Erforschung der Krystallstruktur bedeutet das Verfahren von P. DEBYE und P. SCHERRER[1361], das nicht größere Krystallplatten, sondern feines Krystallpulver verwendet. Es liegt auf der Hand, daß dies einerseits eine praktische Vereinfachung bedeutet und anderseits die Möglichkeit bietet, sehr kleine oder kleinste Teilchen auf etwaige Krystallnatur zu untersuchen. In der Tat hat denn auch die genannte Methode eine Reihe wichtiger und interessanter Aufschlüsse gebracht.

So zeigte sich z. B., daß Ruß aus feinsten Graphitkryställchen besteht; ebenso ist „amorphes" Bor in Wirklichkeit mikrokrystallinisch. Sogar bis zu Feinheiten der Zerteilung, wie sie bei Kolloidteilchen vorliegen, hat sich die „Pulvermethode" bewährt. Das hochrote kolloide Gold besteht danach aus winzigen Kryställchen; ebenso ist das Gel der Kieselsäure sowie der Zinnsäure mikrokrystallinisch. Ferner erwiesen sich[1362] als krystallinisch Stärke (verschiedener Herkunft) Baumwolle, Seide, als amorph dagegen Glykogen, Kunstseide (aus Acetylzellulose), menschliches Haar und Wolle.

Es bedarf wohl keines weiteren Hinweises, daß die Möglichkeit, nunmehr mit aller Sicherheit krystallinische Stoffe von amorphen zu unterscheiden, ein wichtiges physikochemisches Hilfsmittel bedeutet.

Erwähnt sei noch, daß die LAUE-Interferenzen durch die kontinuierliche Bremsstrahlung, die DEBYE-SCHERRER-Interferenzen hingegen durch die charakteristische Strahlung entstehen.

539. Röntgenspektren und Atombau. Die Untersuchung der charakteristischen Röntgenstrahlung mit Hilfe von Krystallen als Reflexionsgittern führte sogleich zu Ergebnissen von grundlegender Bedeutung. Es zeigte sich, daß die bisher nur durch die Absorptionsmethode der Härtebestimmung unterschiedene (härtere) K- und (weichere) L-Strahlung der Elemente wohldefinierte Linienspektren darstellen. Als erster fand hierbei H. G. J. MOSELEY[1363], daß die Wellenlängen bzw. Frequenzen einander entsprechender Linien in derselben Serie mit der Stellung der Elemente im periodischen System gesetzmäßig zusammenhängen, und schuf damit die Grundlage der quantentheoretischen Behandlung der Röntgenstrahlung mit Hilfe des BOHRschen Atommodells.

Ein Blick auf die Figur 182, welche die klassischen spektrographischen Aufnahmen MOSELEYS, z. T. ergänzt, in schematischer Wiedergabe bringt, läßt bereits einige wichtige Folgerungen, wenigstens qualitativ, ziehen. Die Figur gibt eine Zusammenstellung der beiden ersten (langwelligsten) Linien der K-Serie, K_α und K_β, der Elemente Calcium bis Zink, d. h. derjenigen Elemente, die im periodischen System an 20. bis 30. Stelle, unmittelbar aneinander anschließend, stehen. K_α ist überall die stärkere, K_β die schwächere Linie, eine deutliche Reminiszenz an die optischen Linienspektren. Die Spektren der Elemente

---

[1361] Physik. Ztschr. *17*, 277 (1916).

[1362] Siehe P. SCHERRER in R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 3. Aufl. (Spamer, Leipzig, 1920), S. 387; R. O. HERZOG und W. JANCKE, Berichte d. d. Chem. Ges. *53*, 2162 (1920).

[1363] Phil. Mag. [6] *26*, 1031 (1913); *27*, 703 (1914).

sind nach deren Platznummern im periodischen System (in der Figur 182 unter Z eingetragen) angeordnet; die Figur 182 läßt ferner erkennen, daß die Linienabstände mit steigender Platznummer kleiner werden, daß demzufolge die Lage von K_α des nächstfolgenden Elements zu K_β des vorhergehenden sich in gesetzmäßiger Weise verschiebt, vor allem aber, daß ein Blick auf das K-Spektrum eines Elements keinen Zweifel über die Stelle läßt, an die das Element im periodischen System gehört. So gehört Kobalt zweifellos vor Nickel, trotz der um-

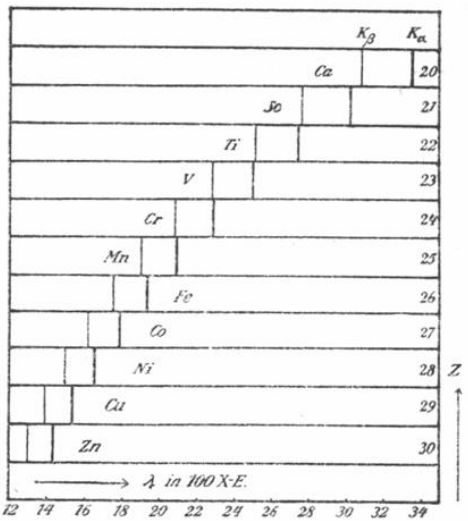


Fig. 182.
Die Serienlinien $K\alpha$ und $K\beta$ der Röntgenspektren einiger Elemente.

gekehrten Reihenfolge der Atomgewichte. In diesem Sinne wurde auch die alte Unstimmigkeit zwischen der Größe der Atomgewichte und der Stellung im System bei Tellur und Jod in dem Sinne entschieden, daß Tellur dem Jod vorangeht. Die Röntgenspektren erweisen sich somit als ein untrügliches Mittel für die Einordnung der Elemente in ihr natürliches System.

Die folgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung[1364] der langwelligsten (α-)Linien in den drei bekannten Röntgenserien, der K-, L- und M-Serie, der Elemente. Die harte K-Serie ist vom Natrium bis zum Wolfram bekannt (mit einer größeren Lücke in der Gruppe der seltenen Erden), die weichere L-Serie vom Kupfer bis zum Uran und die noch weichere M-Serie vom Dysprosium bis zum Uran.

[1364] Nach A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Siehe auch M. Siegbahn, Die Naturwissenschaften *5*, 513; 528 (1917); Ann. d. Phys. [4] *59*, 56 (1919). 10^{-11} cm = 1 X-E. (entsprechend 10^{-8} cm = 1 Å.-E im optischen Gebiete). Die α-Linie ist in Wirklichkeit ein Dublett (mit α und α′ bzw. α_1 und α_2 bezeichnet). Hier ist nur die stärkere, kurzwelligere Komponente (α bzw. α_1) angegeben.

Tabelle der Wellenlängen (λ) einander entsprechender Linien in den Röntgenspektren der Elemente.

Element	Ordnungszahl (Z)	λ in 10^{-11} cm (X—E.)			
		K_α	K-Serien-Grenze	L_α	M_α
Na	11	11883,6	—	—	—
Mg	12	9867,75	9511,2	—	—
Al	13	8319,40	7947,0	—	—
Si	14	7109,17	—	—	—
P	15	6141,71	5758,0	—	—
S	16	5360,66	5012,3	—	—
Cl	17	4718,70	4384,4	—	—
Ar	18	—	3865,7	—	—
K	19	3733,86	3434,5	—	—
Ca	20	3351,86	3063,3	—	—
Sc	21	3025,26	2751,7	—	—
Ti	22	2742	2493,7	—	—
V	23	2498	2265,3	—	—
Cr	24	2285,17	2067,5	—	—
Mn	25	2093	1889,2	—	—
Fe	26	1932,39	1739,6	—	—
Co	27	1785,24	1601,8	—	—
Ni	28	1654,67	1489,0	—	—
Cu	29	1537,36	1378,5	13309,1	—
Zn	30	1433	1296,3	12222,5	—
Ga	31	1337,85	1190,2	—	—
Ge	32	1257	1114,6	10413,6	—
As	33	1170	1043,5	9650,3	—
Se	34	1104	979,0	8970,6	—
Br	35	1035	917,9	8356,6	—
Kr	36	—	—	—	—
Rb	37	922	814,3	7302,7	—
Sr	38	871	769,6	6847,8	—
Y	39	835	725,5	6434,9	—
Zr	40	788	687,2	6055,9	—
Nb	41	749	650,3	5711,3	—
Mo	42	707,83	618,0	5394,3	—
?	43	—	—	—	—
Ru	44	645	558,4	4835,67	—
Rh	45	612,1	533,0	4587,78	—
Pd	46	586	507,5	4358,50	—
Ag	47	562	485,0	4145,64	—
Cd	48	538	463,2	3947,82	—
In	49	510	443,4	3763,67	—

Element	Ordnungszahl (Z)	λ in 10^{-11} cm (X–E.)			
		K_α	K-Serien-Grenze	L_α	M_α
Sn	50	487	424,2	3591,93	—
Sb	51	468	406,5	3431,77	—
Te	52	456	389,6	3281,69	—
J	53	437	373,7	3141,36	—
X	54	—	—	—	—
Cs	55	398	344,4	2885,87	—
Ba	56	388	330,7	2769,31	—
La	57	372	318,8	2659,31	—
Ce	58	355	306,8	2555,59	—
Pr	59	342	294,6	2457,35	—
Nd	60	330	283,5	2364,94	—
?	61	—	—	—	—
Sm	62	—	263,6	2194,63	—
Eu	63	—	254,3	2115,95	—
Gd	64	—	245,6	2041,55	—
Tb	65	—	—	1971,09	—
Dy	66	—	229,4	1904,18	9509
Ho	67	—	221,4	1840,57	9123
Er	68	—	—	1780,00	8770
Tu	69	—	—	—	—
Yb	70	—	—	1667,39	8123
Lu	71	—	—	1615,11	7818
Hf*)	72	—	—	1566,14	—
Ta	73	—	—	1517,71	7237
W	74	208,60	178,06	1473,48	6973
?	75	—	—	—	—
Os	76	—	—	1388,16	6477
Jr	77	—	—	1348,34	6245
Pt	78	—	158,1	1310,08	6028
Au	79	—	153,4	1273,55	5819
Hg	80	—	149,1	—	—
Tl	81	—	144,8	1204,11	5449,9
Pb	82	—	141,0	1172,02	5275,1
Bi	83	—	137,2	1141,15	5107,2
Po	84	—	—	—	—
?	85	—	—	—	—
Em	86	—	—	—	—
?	87	—	—	—	—
Ra	88	—	—	—	—
Ac	89	—	—	—	—
Th	90	—	131,1	953,42	4129,15
Pa	91	—	—	—	—
U	92	—	107,5	908,33	3901,4

*) Hafnium, das von D. Coster und G. von Hevesy [Nature *111*, 78 (1923); Chem. C.-B. *1923*, I, 1005] vermittels des Röntgenspektrums neu entdeckte Element; siehe auch A. Žáček, Ztschr. f. Phys. *15*, 31 (1923).

MOSELEY fand, daß sich der Zusammenhang zwischen den Wellenzahlen $\left(\nu = \frac{1}{\lambda}\right)$ der K_α-Linien der verschiedenen Elemente und deren Platznummern im periodischen System, Z, (von ihm „atomic number" = Atomnummer genannt) durch die Gleichung

$$\nu = R \cdot (Z-1)^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$

darstellen läßt, in der R die RYDBERGsche Konstante ist, und deutete diese Beziehung vom Standpunkte der BOHRschen Theorie. Danach soll die K_α-Linie durch Springen eines Elektrons, das um einen Z-fach positiv geladenen Kern kreist, aus der ferneren zweiquantigen Bahn (m = 2) in die nähere (stabilste) einquantige Bahn (n = 1) zustande kommen.

Es wird hier also die durch A. VAN DEN BROEK[1365] begründete Annahme eingeführt, daß die Platznummer zugleich die Anzahl von positiven Ladungseinheiten, die im Kern vereinigt sind, darstellt. Z ist in diesem Sinne zugleich die „Kernladungszahl". Als Bezeichnung für den Platz eines Elements im periodischen System hat sich für Z der von RYDBERG herrührende Ausdruck „Ordnungszahl"[1366] eingebürgert.

Es fällt auf, daß in der Quantengleichung der K_α-Frequenzen nicht der volle Wert von Z, sondern der um 1 verkleinerte Wert auftritt. Bei dem langwelligsten Gliede der L-Serien muß nach MOSELEY sogar der Wert 7,4 von Z abgezogen werden, damit die Quantengleichung für den Elektronensprung aus der zweiquantigen in die einquantige Bahn erfüllt wird. Das bedeutet, daß für die Anziehung zwischen Kern und Elektron nicht die volle, absolute Kernladung in Frage kommt, sondern ein geringerer „effektiver" Ladungswert.

Diese Eigentümlichkeit der Röntgenspektren ist erklärlich, wenn man bestimmte Vorstellungen von dem Aufbau der Atome aus Kernen und Elektronen einführt, und so liefern denn die Röntgenspektren der Elemente wichtiges Material für die Prüfung und weitere Entwicklung der modernen Atombau-Theorie. Wenn auch an dieser Stelle auf diesen Gegenstand nicht näher eingegangen werden kann, so muß doch wenigstens kurz angedeutet werden, daß die Elektronen um den Kern in verschiedenen Sphären (oder Schalen) angeordnet zu denken sind. Schon die innerste Sphäre muß mindestens mit zwei, die nächste schon mit weit mehr Elektronen besetzt sein, deren Eingreifen in das Spiel von Anziehungs- und Abstoßungskräften zu einer partiellen Neutralisierung der Kernladung hinsichtlich ihrer Wirkung nach außen („Abschirmung") führt. So wird verständlich, daß eine um so stärkere Abschirmung der Kernladung stattfindet, je weiter die Sphäre, der ein Elektron angehört, vom Kern entfernt ist. Wegen der außerordentlichen Schwierigkeiten, die der rechnerischen Behandlung derartiger „Mehrkörperprobleme" entgegenstehen, ist die quantentheoretische Erfassung der Hochfrequenzspektren immer noch lückenhaft, die Herleitung nach Art der MOSELEYschen Gleichung mehr empirisch und, soweit einfache quantentheoretische Grundlagen eingeführt werden, nicht in jener ausgezeichneten

[1365] Physik. Ztschr. *14*, 39 (1913). VAN DEN BROEK benutzt statt „Platznummer" den Ausdruck „Folgenummer".

[1366] Ursprünglich (Ztschr. f. anorgan. Chem. *14*, 90 [1897]) verstand RYDBERG unter seiner „Ordnungszahl" einen Zahlenwert, der von der jetzigen Ordnungszahl etwas verschieden ist.

Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messung, wie wir sie an den optischen Serien mit Recht bewundern.

Die folgenden Glieder der Röntgenserien ergeben sich, wie bei den optischen Spektren, durch Fortschreiten der „Laufterme" (bei der K-Serie m = 3, 4 usw.). Bei der L-Serie ist die konstante Term $\frac{1}{n^2} = \frac{1}{2^2}$ zu setzen, bei der M-Serie gleich $\frac{1}{3^2}$ usw. Das gibt aber nur eine angenäherte Darstellung. In Wirklichkeit ist das L-Niveau und in noch höherem Grade jedes der weiteren Niveaus nicht einfach, sondern mehrfach. Die durch den Eintritt der Elektronen aus solchen Niveaus in niedere Niveaus (bei den Linien der K-Serie in das einquantige K-Niveau) entstehenden Spektrallinien sind daher nicht durchweg einfach, sondern z. T. doppelt (Dubletts).

Die eigentliche Erklärung für diese etwas willkürlichen Annahmen, die der feinere Bau der Hochfrequenzspektren erfordert, und für die eigenartige Zuordnung der verschiedenen Niveaus als Ausgangs- und Endsystem der Quantensprünge von Elektronen bringt die Sommerfeldsche Theorie der Feinstruktur der Spektrallinien.[1367] Nach ihr sind die Hochfrequenzdubletts die durch die stärkeren Kernladungen ins Riesenhafte vergrößerten Abbilder von Feinstrukturen, die sich bei stärkster Dispersion auch an den sonst einfach erscheinenden Wasserstofflinien beobachten lassen. Zur Erklärung des Phänomens wird die Relativitätstheorie A. Einsteins herangezogen, nach der die Masse der Elektronen eine Funktion ihrer Geschwindigkeit ist.

Wäre die Moseleysche Gleichung streng richtig, dann müßte für die K_α-Linien die Beziehung gelten

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{3\,R}{4}} \cdot (Z-1)$$

$$\text{oder} \quad \frac{\sqrt{\nu}}{Z-1} = \sqrt{\frac{3\,R}{4}} = \text{const.}$$

$$\text{und} \quad \frac{\Delta\sqrt{\nu}}{\Delta Z} = \text{const.} \quad ,$$

d. h. wenn man die Werte von Z und von $\sqrt{\nu}$ als Ordinaten bzw. Abszissen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einträgt, dann müßte eine gerade Linie resultieren, und dasselbe müßte dann auch für jede der anderen Serienlinien bei den verschiedenen Elementen gelten, nur daß natürlich Lage und Neigung der Geraden bei jeder Serienlinie individuell wären.

Wieweit diese Konsequenz bei der K_α-Linie zutrifft, zeigt die Figur 183. An der Abweichung der Schaulinie vom geradlinigen Verlaufe sind die Grenzen der Gültigkeit der oben mitgeteilten Beziehung zu ersehen. Derartige Abweichungen sind bei allen Linien vorhanden, d. h. die Moseleysche Gleichung bedeutet nur eine erste Näherung.

Außerordentlich wichtig für die Erkenntnis des Mechanismus der Entstehung von Röntgenspektren sind die Erfahrungen mit der Absorption der Röntgenstrahlung.

Läßt man kontinuierliche („weiße") Röntgenstrahlung durch irgendein absorbierendes Medium fallen, so sollte man erwarten, daß bei den Frequenzen der charakteristischen Strahlung dieses Materials auch besonders starke

[1367] Näheres in „Atombau und Spektrallinien" (s. Fußnote 1349).

Absorption eintritt, genau wie ein strahlungsfähiges Gas diejenigen optischen Frequenzen am stärksten absorbiert, die es selbst selektiv aussendet (Umkehrung der Na-Linien). Auf dem Gebiete der Röntgenstrahlung zeigt sich nun aber ein völlig abweichendes Verhalten. Die Absorption sinkt im allgemeinen mit zunehmender Frequenz, d. h. die härteren Strahlen sind durchdringender als die weicheren. Bei einer bestimmten Frequenz aber schnellt der Absorptionskoeffizient plötzlich in die Höhe, um dann wieder regelmäßig abzunehmen. Die Stelle derart ausgezeichneter Absorption heißt die Absorptionsgrenze der „weißen" Röntgenstrahlung; sie liegt bei derjenigen Frequenz, welche der kurzwelligen Grenze einer Röntgenserie entspricht. Diese Seriengrenze ist daher mit Hilfe von Absorptionsmessungen recht genau bestimmbar. In der Tabelle auf Seite 1306/7 sind die Absorptionsgrenzen für die K-Serien mitaufgeführt. Sie liegen bei

$$\nu = R \cdot (Z-1)^2 \quad .$$

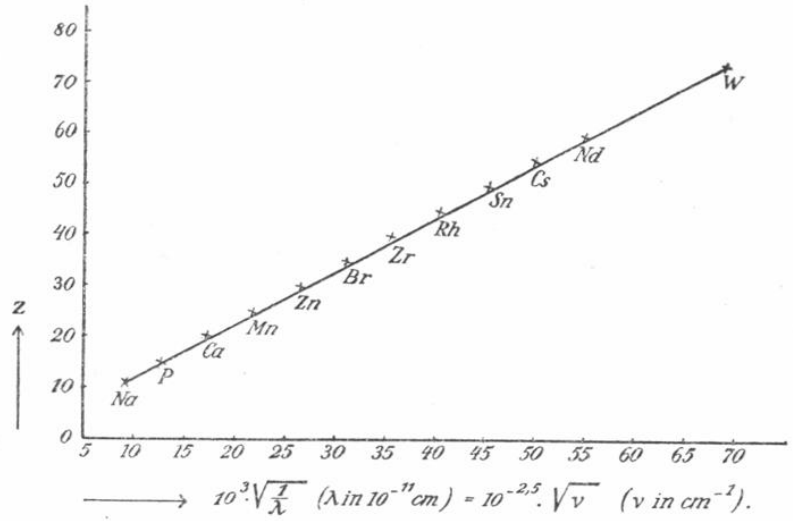


Fig. 183.
Zusammenhang zwischen Wellenzahl (ν) der Linie K_α eines Elements und seiner Ordnungszahl (Z).

Die L-Serie und die M-Serie zeigen mehrere Absorptionsgrenzen, entsprechend den verschiedenen Niveaus dieser Serien.

Eine weitere Besonderheit der Röntgenstrahlung ist das Vorhandensein einer bestimmten Anregungsgrenze. Man versteht darunter denjenigen Grenzwert der Elektronenenergie im Kathodenlicht ($e \cdot V$, gemessen durch die Spannung V, unter der die Kathodenstrahlen entstehen, d. h. die Spannung, unter der die Elektronenladung e ihre Endgeschwindigkeit v und ihre Endenergie $\frac{m}{2}v^2 = e \cdot V$ erreicht), der überschritten werden muß, damit überhaupt die charakteristische Strahlung des Antikathodenmaterials auftritt. Bleibt die Röhrenspannung unter der Anregungsgrenze, so entsteht nur Bremsstrahlung, auch wenn die den einzelnen Linien einer Röntgenserie entsprechenden Anregungsspannungen gemäß der Gleichung

$$e \cdot V = h \cdot \nu$$

erreicht und überschritten werden. Erst wenn die der kurzwelligen Seriengrenze entsprechende Röhrenspannung überschritten wird, setzt die charakteristische Strahlung in dieser Serie ein, und zwar sofort mit allen Linien.

Dieses Verhalten steht wiederum in scharfem Gegensatze zu dem Verhalten der optischen Spektren. Hier entspricht jeder Serienlinie bei der Erregung durch Elektronenstoß eine bestimmte „Anregungsspannung". Die zur Erregung der Seriengrenze ausreichende Spannung erzeugt dagegen Elektronenenergien, die aus dem getroffenen Atom ein Elektron gänzlich herauszuschleudern, das Atom also zu „ionisieren" vermögen (Ionisationsspannung).[1368]

Endlich zeigt sich ganz Analoges auch bei der Anregung der sekundären Röntgenstrahlung durch primäre. Hier erfolgt die Aussendung der charakteristischen Strahlung durch Resonanz erst dann, wenn die Frequenz der Seriengrenze überschritten wird, und zwar dann wieder mit allen Linien (Fluoreszenz mit ausgesprochenem Sprung — Stokesschem Sprung), also wiederum eine grundsätzliche Verschiedenheit vom Verhalten auf optischem Gebiete.[1369]

Alle diese Eigentümlichkeiten der Röntgenstrahlung erklären sich ungezwungen aus dem Bohrschen Atommodell unter der Annahme, daß die Röntgenstrahlung durch Quantensprünge von Elektronen zwischen den dem Kern am nächsten gelegenen Sphären zustandekommt.

Da im unerregten und nicht ionisierten Atom alle Elektronensphären voll besetzt sind, würde ein etwa aus der innersten Bahn herausgeschleudertes Elektron in den benachbarten Sphären keinen freien Platz finden. Ihm stehen also keine Quantenbahnen in nächster Nähe zur Verfügung. Soll es somit aus dem Elektronenverbande entfernt werden, so muß schon so viel Energie aufgewandt werden, daß es vollkommen aus dem Atom herausgeworfen werden kann und noch durch die äußerste Elektronensphäre durchfliegt. In die somit in Kernnähe entstandene Lücke fällt dann von einer der nächsten Sphären ein Elektron hinein, dessen früheren Platz wiederum ein Elektron aus einer nachfolgenden Sphäre einnimmt u. s. f., d. h. es muß im Atomgebäude erst gewissermaßen ein Hohlraum entstehen, der sich durch Nachsturz von außen wieder füllt.

Zum Unterschiede davon befinden sich die Träger optischer Spektralerregung an der Oberfläche der Atome, in der äußersten Sphäre, haben also nach außen genügend Platz zum Ausweichen in höherquantige Bahnen.

Die vorstehend wiedergegebene Vorstellung von dem Zustandekommen der Hochfrequenzspektren bedeutet also, daß im Röntgengebiete Anregungs- und Ionisationsspannung identisch sein und der kurzwelligen Seriengrenze entsprechen müssen, weil Quantensprünge niemals (erzwungen) von innen nach außen, sondern stets nur (freiwillig) von außen nach innen erfolgen können. Oder mit anderen Worten: die in Kernnähe kreisenden Elektronen nehmen Energie niemals in wenigen Quanten auf, sondern nur in solchem Minimalbetrage, daß ihnen dadurch das Verlassen des Atomverbandes ermöglicht wird.

Mit abnehmendem Atomgewicht wird der Atombau einfacher, und die Sphären, in denen bei den schwereren Atomen die Röntgenfrequenzen entstehen, rücken durch den Wegfall der äußeren Elektronensphäre an die Atomoberfläche.

[1368] Versuche von J. Franck und Mitarbeitern (Literatur bei W. Gerlach, S. 44 und 47, siehe Fußnote 1355).

[1369] R. W. Wood, Resonanzstrahlung, Phil. Mag. *10*, 513 (1905) u. a.

Es muß daher das Röntgengebiet stetig in das Gebiet der gewöhnlichen Optik übergehen. In der Tat liegen Anzeichen dafür vor. Dem Nachweis der in Betracht kommenden Wellenlängen steht jedoch die starke Absorbierbarkeit solcher Strahlen hindernd im Wege; andernfalls wäre die gegenwärtig noch vorhandene Lücke zwischen den längsten Röntgenwellen und dem kürzesten Ultraviolett längst überbrückt.

B. Korpuskular-Strahlung.

540. Übersicht und Allgemeines. Unter Korpuskular-Strahlung[1370] versteht man zum Unterschiede von der auf fortschreitenden Schwingungen im hypothetischen „Äther" beruhenden elektromagnetischen Strahlung solche Strahlungsarten, die aus bewegten Körperchen (Korpuskeln) bestehen. Ein korpuskulares Strahlenbündel stellt also ein Nacheinander und Nebeneinander einzelner den Raum durchsetzender Massenpunkte dar und läßt sich etwa mit der Geschoßgarbe des Maschinengewehrfeuers vergleichen. An dem Bilde des Schusses und der Schußwirkung hält man denn auch fest, wenn man von einem „Bombardement" eines Körpers durch Korpuskularstrahlen spricht, wie das vielfach geschieht.

Man kennt zwei Hauptarten von Korpuskularstrahlung; die eine besteht aus „immateriellen" Körperchen, nämlich aus bewegten Elektronen, d. h. bewegten Atomen freier, negativer Elektrizität. Zu dieser Gruppe gehören die Kathodenstrahlen und die β-Strahlen der radioaktiven Stoffe; sie unterscheiden sich im wesentlichen nur durch ihre Geschwindigkeit und zeigen hierbei kontinuierliche Übergänge. Die andere Gruppe wird von Strahlenarten gebildet, die aus bewegten positiv geladenen Körperchen bestehen. Wie überall sonst, tritt auch hier positive Ladung nur in Verbindung mit einem „materiellen" Träger auf. Es handelt sich also bei diesen Arten von Strahlungen um positive Masseionen, d. h. positiv geladene Atome oder Molekeln. Man findet darum hier die größte Mannigfaltigkeit der Eigenschaften und der Wirkungen. Die Kanalstrahlen der Entladungsröhren verlaufen in der Richtung von der Anode zur Kathode und werden, wenn man die letztere durchbohrt, in dem hinter der Kathode liegenden, im übrigen strahlungsfreien Raume — namentlich, wenn man sie noch durch ein enges Ansatzrohr fallen läßt (daher ihr Name) — von den gleichzeitig auftretenden Kathodenstrahlen getrennt und gesonderter Beobachtung zugänglich. Ihre Eigenschaften hängen wesentlich von der Art ihres materiellen Substrats, d. h. von dem Gase ab, das die Entladungsröhre enthält. Die ihnen wesensverwandten α-Strahlen der radioaktiven Stoffe sind dagegen einheitlicher Natur und bestehen lediglich aus Heliumatomen, die zwei Elementarquanta positiver Elektrizität tragen, d. h. ihre beiden Elektronen verloren haben, mit anderen Worten aus isolierten Heliumkernen.

Beiden Gruppen von Korpuskularstrahlungen ist eigentümlich die Ablenkbarkeit von ihrer geradlinigen Bahn durch elektrische und magnetische Kraftfelder. Die Ablenkung erfolgt entsprechend dem entgegengesetzten Vorzeichen der Teilchenladung bei den beiden Strahlungsarten in entgegengesetztem Sinne. Im übrigen ist die Größe der Ablenkung abhängig von

[1370] Als Quellen für eingehendere Angaben seien genannt: E. Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. II, IV und V; G. C. Schmidt, Die Kathodenstrahlen (Die Wissenschaft, Heft 2, Vieweg, Braunschweig, 1907); St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität (Teubner, Leipzig u. Berlin, 1916).

der Geschwindigkeit, mit der die einzelnen Teilchen sich bewegen (v), der Teilchenladung (e) und der Masse der einzelnen Teilchen (m). Letztere ist bei den positiven Strahlen gleich derjenigen der materiellen Träger, bei den negativen die (scheinbare) Masse des Elektrons.

Je größer die Geschwindigkeit und je kleiner das Verhältnis $\frac{e}{m}$ ist, desto geringere Ablenkung erfahren die Korpuskularstrahlen unter sonst gleichen Bedingungen. Aus dem Grade der Ablenkung läßt sich der Wert des Quotienten $\frac{e}{m}$ bei gegebener Geschwindigkeit oder letztere bei gegebenem Werte von $\frac{e}{m}$ berechnen. Wegen der außerordentlichen Kleinheit der (scheinbaren) Masse des Elektrons ist die negative Strahlung auch bei sehr viel größerer Geschwindigkeit stärker ablenkbar als die positive Strahlung.

Bezeichnet V die elektromotorische Kraft, unter der eine Korpuskel ihre Geschwindigkeit erhält, so ist die lebendige Kraft des Teilchens durch die Gleichung bestimmt

$$\frac{m}{2} \cdot v^2 = e \cdot V \quad .$$

Daraus ergibt sich $v = \sqrt{2 \cdot \frac{e}{m} \cdot V}$.

Bei der negativen Strahlung ist als Verhältnis von Ladung zur Masse der für das Elektron gültige Wert

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

zu setzen, und da 1 Volt $= 10^8$ el. magn. Einh. ist, so ergibt sich

$$v = \sqrt{3{,}52 \cdot 10^{15} \cdot \text{Volt}}\ \text{cm sec}^{-1} = \text{etwa } 6 \cdot 10^7 \cdot \sqrt{\text{Volt}}\ \text{cm sec}^{-1}.$$

Man drückt daher z. B. die Geschwindigkeit von Kathodenstrahlen auch „in Volt“ aus. Für eine Röhrenspannung von 100000 Volt ergibt sich so

$$v = 2 \cdot 10^{10}\ \text{cm sec}^{-1},$$

d. h. eine Geschwindigkeit, die gleich $^2/_3$ der Lichtgeschwindigkeit ist. Andrerseits würde sich auf demselben Wege die Spannung, die zur Erzeugung von mit Lichtgeschwindigkeit bewegten Elektronen erforderlich ist, zu etwa 250000 Volt berechnen. Jedoch ist eine solche Berechnung nicht mehr zulässig, weil die scheinbare Masse des Elektrons bei stärkerer Annäherung seiner Geschwindigkeit an den Wert der Lichtgeschwindigkeit wächst, so daß v niemals die Lichtgeschwindigkeit $c = 3 \cdot 10^{10}\ \text{cm sec}^{-1}$ erreichen kann.

Die schnellsten β-Strahlen radioaktiver Stoffe, die beobachtet wurden (beim Radium C), haben eine Geschwindigkeit von $2{,}94 \cdot 10^{10}$ cm sec^{-1}, also 0,98 c. Die untere Grenze der Elektronenstrahlengeschwindigkeiten (bei langsamen Kathodenstrahlen) liegt in der Gegend von $10^8\ \text{cm sec}^{-1}$ (bei einigen Volt Beschleunigungsspannung), d. h. bei einigen Promille der Lichtgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen ist bei gleicher Beschleunigungsspannung natürlich wesentlich geringer als diejenige der Kathodenstrahlen, weil schon das leichteste Atom, das des Wasserstoffs, eine rund 1800mal so große Masse besitzt wie das Elektron.

Auch die raschesten α-Teilchen der Radioelemente bewegen sich beträchtlich langsamer als selbst die trägsten β-Teilchen. Letztere besitzen immer-

hin noch eine Geschwindigkeit von rund 0,3 der Lichtgeschwindigkeit (beim ThC und beim RaD), während die schnellsten α-Teilchen (beim ThC′) nur $2{,}06 \cdot 10^9$ cm in der Sekunde zurücklegen (d. h. $v = 0{,}07\ c$). Die trägsten α-Teilchen, die man kennt, sendet das Uran I aus mit einer Geschwindigkeit von $1{,}37 \cdot 10^9\ \text{cm sec}^{-1} = 0{,}046\ c$.

Gleichwohl ist die „Schußwirkung" von α-Teilchen auch bei wesentlich unterlegener Geschwindigkeit wegen ihrer unvergleichlich viel größeren Masse derjenigen der β-Teilchen bedeutend überlegen, z. B. die der langsamsten α-Teilchen fast zwanzigmal so groß wie die der schnellsten β-Teilchen. Das äußert sich u. a. in der Wärmewirkung dieser Strahlenarten.

Werden Korpuskularstrahlungen, die nicht homogen sind, also z. B. bei gleichem $\frac{e}{m}$ verschiedene Geschwindigkeiten haben, der Wirkung elektrischer und magnetischer Kraftfelder ausgesetzt, so werden die Strahlen je nach ihrer Geschwindigkeit verschieden stark abgelenkt, und man erhält eine Art von „spektraler" Zerlegung, ein Korpuskularstrahlen-Spektrum. Auf diese Weise kann man den komplexen Charakter der β-Strahlung der meisten Radioelemente nachweisen. Hier zeigen sich vielfach die Geschwindigkeiten bei bestimmten Werten gehäuft, es existieren gewissermaßen „Linien" im β-Strahlen-Spektrum.

Von besonderer Bedeutung ist die „spektrale" Zerlegung der Kanalstrahlen, von der im Kapitel 542 die Rede sein wird.

541. Durchgang der Korpuskularstrahlung durch Materie. Absorption. Reichweite. Entsprechend ihrer abweichenden Natur ist das Schicksal der Korpuskularstrahlung beim Durchgange durch Materie[1371] grundsätzlich verschieden von demjenigen der elektromagnetischen Strahlung unter den gleichen Bedingungen. Diese pflanzt sich in materiellen Medien allerdings mit geringerer Geschwindigkeit fort als im Vakuum; doch hat diese Geschwindigkeitsänderung zunächst nichts mit der Abnahme der Strahlungsenergie, wie sie uns in dem Phänomen der Absorption entgegentritt, zu tun. Die Absorption, die auf dem Übergange strahlender Energie in andere Energiearten, insbesondere Wärme, beruht, äußert sich nicht in einer Verringerung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, sondern in einer Abnahme der Amplituden.

Bei den Korpuskularstrahlen ist das Bild ungleich mannigfaltiger. Zunächst findet auch hier, ähnlich wie bei den Ätherschwingungen, Reflexion an der Oberfläche materieller Medien statt. Der eindringende Teil der Strahlung erleidet dann auf verschiedenen Wegen Energieverluste. Ein ursprünglich paralleles Strahlenbündel wird durch Zerstreuung zu einem mehr oder weniger weit geöffneten Strahlenkegel auseinandergezogen. Auch optisch völlig klare Medien sind also gegenüber den Korpuskularstrahlen gewissermaßen trübe Medien. Beim Durchgange durch ein Medium vermindert sich weiterhin einerseits die Zahl und andrerseits die mittlere Geschwindigkeit der Korpuskeln.[1371a] Ein Teil bleibt also im durchstrahlten Medium stecken, während der Rest eine Verlangsamung erfährt. Dabei wird eine ursprünglich homogene Strahlung inhomogen, gibt also bei der

[1371] Außer den in Fußnote 1370 genannten Werken behandelt diesen Gegenstand, und zwar besonders eingehend, das Buch von W. H. Bragg, Durchgang der α-, β-, γ- und Röntgen-Strahlen durch Materie (Barth, Leipzig, 1913).

[1371a] Die Zahl der α-Teilchen erfährt jedoch erst kurz vor dem Ende ihrer Reichweite eine merkliche Verkleinerung; vorher nimmt nur die Teilchengeschwindigkeit ab.

Kraftfelder-Zerlegung ein Spektrum, das auf das Vorhandensein verschiedener Korpuskel-Geschwindigkeiten schließen läßt.

Diese Erscheinungen, die insbesondere für die Elektronenstrahlen Geltung haben, sind von Vorgängen begleitet, die uns z. T. schon aus dem Kapitel 537 bekannt sind. Die vernichtete Elektronenenergie erscheint außer als Wärme wieder in Form sekundärer Korpuskularstrahlung und elektromagnetischer Strahlung. Auf diese Weise entsteht ja bekanntlich die Röntgenstrahlung. Daneben werden auch chemische Veränderungen in dafür geeigneten Medien hervorgerufen. Je nach der lebendigen Kraft der Elektronen ist die Frequenz der durch ihr Eindringen in die Atome ausgelösten Ätherwellen größer oder kleiner, fällt also bei genügend raschen Kathodenstrahlen ins Röntgengebiet, bei langsamen Elektronenstrahlen ins optische Gebiet.

Eine für die messende Untersuchung wichtige Wirkung von Korpuskularstrahlen auf die durchstrahlte Materie besteht in der völligen Entfernung von Elektronen aus dem Atom- oder Molekularverband, d. h. in der Ionisation.

Bei der Kompliziertheit des Absorptionsphänomens bei den Korpuskularstrahlen ist zu erwarten, daß ein einfaches Absorptionsgesetz nach Art des LAMBERTschen Gesetzes für die elektromagnetische Strahlung hier nicht existiert. In der Tat trifft diese Erwartung auch im allgemeinen zu. Jedoch macht merkwürdigerweise die an sich gewöhnlich komplexe β-Strahlung der radioaktiven Stoffe in dieser Hinsicht eine Ausnahme, indem hier die Intensität der Strahlung mit Art und Dicke der durchstrahlten Schicht in weiten Grenzen annähernd durch die Gleichung

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu x}$$

verknüpft ist. Hier bedeuten J_0 und J die Intensität vor und nach dem Durchgange, e die Basis der natürlichen Logarithmen, x die Schichtdicke in cm, μ den von der Art der Strahlung und derjenigen des Mediums abhängigen „Absorptionskoeffizienten" in cm^{-1}. Wir haben hier also ein völliges Analogon zum LAMBERTschen Gesetze. Die Konstante μ wird zur Kennzeichnung einer β-Strahlung benutzt, und zwar mit Aluminium als absorbierender Substanz. Ebenso kann man auch diejenige Schichtdicke (D) des gleichen Materials angeben, durch welche die Intensität der Strahlung auf die Hälfte vermindert wird (Halbierungsdicke). Sie ergibt sich aus der Beziehung

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu x} = \tfrac{1}{2} J_0$$

oder

$$e^{-\mu D} = 0{,}5$$

zu

$$D = -\frac{\ln 0{,}5}{\mu} = 0{,}69215 \cdot \frac{1}{\mu} \text{ cm} \quad .$$

Allgemein werden Korpuskularstrahlen um so stärker absorbiert, je geringer ihre Geschwindigkeit ist, ferner je höher das Atomgewicht (oder bei zusammengesetzten Stoffen das mittlere Atomgewicht) des Absorbens ist. Diese Erscheinung läßt sich so erklären, daß die eindringenden Korpuskeln durch Atomkerne mit hoher Ladung und deren dichte Elektronenwolke stärker in ihrem Laufe gehemmt werden, als durch solche mit niedriger Ladung und nur wenigen kreisenden Elektronen, und das um so mehr, je geringer die Stoßkraft der Korpuskeln ist. Insbesondere werden bewegte Elektronen von den mächtigen Kraftfeldern vielfach geladener Kerne leichter eingefangen werden, wenn sie in Kernnähe vorbeifliegen, als von den schwächeren Feldern der leichteren Atome, und den auf sie ausgeübten Kräften um so leichter unterliegen, je geringer ihre eigene Geschwindigkeit ist.

So kommt es, daß die langsamen Kathodenstrahlen ein kleineres Durchdringungsvermögen haben als die schnellen und diese wieder ein kleineres als die noch schnelleren β-Strahlen. In gleicher Weise zeigen sich die äußerst leicht absorbierbaren Kanalstrahlen den viel schnelleren α-Strahlen unterlegen.

Bei den positiven Strahlen tritt als weiterer Faktor auch noch die räumliche Ausdehnung der Korpuskeln hinzu. Diese ist bei den Kanalstrahlen im allgemeinen größer als bei den α-Strahlen und bedeutet somit bei ersteren eine weitere Erschwerung des Durchdringens durch materielle Medien.

Die positiven Korpuskularstrahlen zeigen überhaupt noch gewisse Besonderheiten. So verlieren insbesondere die α-Strahlen-Korpuskeln schon nach relativ kurzen Flugwegen selbst in gasförmigen Medien vollkommen die Fähigkeit, diejenigen spezifischen Wirkungen auszuüben, die zu ihrer Erkennung und zur Messung ihrer Zahl und Geschwindigkeit dienen, z. B. Ionisationswirkungen. Ihre Wirkung reicht also nur bis zu einer scharf bestimmten Grenze. Die Entfernung dieser Grenze vom Ausgangspunkte der Strahlung heißt die Reichweite der Strahlung und wird gewöhnlich auf trockene Luft von 760 mm Druck bei 15° C bezogen und in cm ausgedrückt.[1371b] Das plötzliche Verschwinden aller Strahlungseigenschaften beruht auf der mit abnehmender Korpuskelgeschwindigkeit unverhältnismäßig stark zunehmenden Bremswirkung des durchsetzten Mediums.

Die Reichweite steht in gesetzmäßiger Beziehung zur Anfangsgeschwindigkeit einer α-Strahlung und dient zu deren Kennzeichnung ebenso wie bei den β-Strahlen der Absorptionskoeffizient. Aus der Reichweite (R) läßt sich die Abgangsgeschwindigkeit (v) der α-Teilchen nach der Gleichung

$$v = \sqrt[3]{1{,}0185 \cdot 10^{27} R^{760}_{15^0}} \text{ cm sec}^{-1}$$

berechnen (H. Geiger, 1910, 1921).

Die Bahn der α-Teilchen läßt sich in übersättigten Dämpfen mit Hilfe der Kondensationswirkungen der von den Korpuskeln im Gase erzeugten Ionen[1371c] sichtbar machen. Die Gasionen wirken als Kondensationskerne, und so zeichnet sich denn die Bahn jedes α-Teilchens als Nebelstreif ab, der an der Grenze der Reichweite scharf endet. Merkwürdige starke Richtungsänderungen, welche einzelne α-Teilchen kurz vor dem Ende ihrer Bahn erleiden, beruhen auf der Annäherung an Atomkerne bis auf sehr kleine Entfernungen und haben zur Berechnung der Kerndimensionen gedient.

Von den stofflichen Veränderungen, welche die Atomkerne beim Aufprall von α-Teilchen erleiden können (Zertrümmerung von Kernen durch Beschießung mit α-Teilchen), wird an anderer Stelle noch die Rede sein.

542. Die Kanalstrahlen-Spektrographie als Mittel zur Bestimmung von Atomgewichten. Im Kapitel 540 ist bereits kurz erwähnt worden, daß die Korpuskularstrahlen durch elektrische und durch magnetische Kraftfelder abgelenkt werden. Im Falle der Kanalstrahlen hat diese Beobachtung besondere Bedeutung für chemische Fragen gewonnen.

[1371b] Zwischen den Reichweiten in Luft von 0° und 15° C (beides bei 760 mm Druck) besteht die Beziehung $R^{760}_{0^0} = 0{,}9479\, R^{760}_{15^0}$.

[1371c] Die Zahl der von einem α-Teilchen in Luft insgesamt erzeugten Ionenpaare ist $k = 6{,}2477 \cdot 10^4 \left(R^{760}_{0^0}\right)^{2/3} = 6{,}0286 \cdot 10^4 \left(R^{760}_{15^0}\right)^{2/3}$ (H. Fonovits-Smereker, Anzeig. Akad. Wiss. Wien *1922*, 113).

Die einzelne Korpuskel eines Kanalstrahls besteht aus einem Atom oder einer Molekel, die eine oder mehrere Einheiten positiver Elektrizität als Ladung tragen. Unter der Wirkung der erzeugenden Spannung bewegt sich ein solches Teilchen mit einer bestimmten Geschwindigkeit. Kennt man von den drei Größen: Masse (m), Ladung (e) und Geschwindigkeit (v) die eine, z. B. die Masse — diese ist bei Kanalstrahlen aus atomaren Gasen, wie Helium, eindeutig bestimmt —, dann kann man durch Messung der elektrischen und der magnetischen Ablenkung die anderen beiden Größen bestimmen. Diese beiden Arten von Ablenkung sind nämlich verschiedene Funktionen von Geschwindigkeit und Ladung der Korpuskeln (bei gegebener Teilchenmasse), ihre Kombination führt also über zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten zur Auswertung von v und von e. Kommen nun aber Teilchen mit verschiedenen Massen in Betracht, so erfahren diese unter sonst gleichen Bedingungen verschieden starke Ablenkungen, und die Gesamtheit derartig inhomogener Strahlen liefert ein Ablenkungs-Spektrum, das man als „Massenspektrum" bezeichnen kann. Doppelte, dreifache oder allgemein mehrfache Beladung von Teilchen derselben Masse macht sich durch entsprechende Verschiebungen im Spektrum bemerkbar: „Spektren höherer Ordnung". Die Untersuchung der Kanalstrahlen mit Hilfe des „Massenspektrographen" auf photographischem Wege[1372], vornehmlich durch F. W. Aston[1373], hat nun gezeigt, daß eine Reihe von Elementen in den Kanalstrahlen immer nur mit einem einzigen Atomgewichte vorkommen, das infolge mehrfacher Beladung oder der Bildung von Elementenmolekeln außerdem als ganzzahliger Bruchteil oder ganzzahliges Vielfaches auftreten kann. Zu diesen Elementen gehört der Sauerstoff, der somit auch bei dieser Art von Atomgewichtsforschung als Normal- und Bezugselement mit dem ganzzahligen Atomgewichte 16 benutzt wird.

Ferner gehören zu dieser Gruppe von Elementen mit nur einer einzigen Art von Atomen die Grundstoffe: Beryllium (Be = 9,0), Kohlenstoff (C = 12,0), Stickstoff (N = 14,0), Fluor (F = 19,0), Natrium (Na = 23,0), Aluminium (Al = 27), Phosphor (P = 31,0), Schwefel (S = 32,0), Arsen (As = 75,0), Jod (J = 127), Cäsium (Cs = 133), endlich Wasserstoff (H = 1,008). Mit Ausnahme desjenigen des Wasserstoffs werden also bei allen derartigen Elementen ganzzahlige Atomgewichte mit Hilfe der Massenspektrographie gefunden.

Die auf analytischem Wege ermittelten Atomgewichte sind: Be = 9,02; C = 12,00; N = 14,008; F = 19,00; Na = 23,00; Al = 27,1; P = 31,04; S = 32,07; As = 74,96; J = 126,92; Cs = 132,8; H = 1,008. Die Übereinstimmung ist also meist vorzüglich. Über die Bedeutung der noch vorhandenen Differenzen gegen die ganzzahligen Werte wird an anderer Stelle zu sprechen sein.

Von Elementen mit größeren Abweichungen der analytisch bestimmten Atomgewichte von ganzzahligen Werten wurden untersucht: Bor (B = 10,82); Neon (Ne = 20,2); Magnesium (Mg = 24,32); Silicium (Si = 28,3); Chlor (Cl = 35,46); Nickel (Ni = 58,68); Zink (Zn = 65,37); Selen (Se = 79,2); Rubidium (Rb = 85,5); Zinn (Sn = 118,7); Antimon (Sb = 121,8); Xenon (X = 130,2); Quecksilber (Hg = 200,6). Es zeigte sich, daß diese Elemente Gemische mehrerer Atomarten mit verschiedenen Atomgewichten sind, und zwar wurden folgende Atomgewichtswerte beobachtet:

[1372] Die Kanalstrahlen haben ausgesprochen photographische Wirkungen.

[1373] Eine Zusammenfassung der Ergebnisse mit Literaturangaben bei R. Swinne, Die Naturwissenschaften *8*, 727 (1920). Siehe auch den Bericht der deutschen Atomgewichtskommission, Ber. d. d. Chem. Ges. *54*, A 181 (1921); *56*, Heft 4 (1923).

B : Gemisch aus Atomen mit den Gewichten $^{b}10$ und $^{a}11$.[1373a]

Ne : Gemisch aus 90 % vom Atomgewicht 20,0 und 10 % vom Atomgewicht 22,0 } Mittel 20,2.

Mg : Gemisch aus Atomen mit den Gewichten $^{a}24$, $^{b}25$ und $^{c}26$.

Si : Gemisch aus Atomen mit den Gewichten $^{a}28$ und $^{b}29$, vielleicht auch 30.

Cl : Gemisch aus Atomen mit den Gewichten $^{a}35$ und $^{b}37$.

Ni : Gemisch aus Atomen mit den Gewichten $^{a}58$ und $^{b}60$.

Zn : Gemisch aus Atomen mit den Gewichten $^{a}64$, $^{b}66$, $^{c}68$ und $^{d}70$.

Se : Gemisch aus Atomen mit den Gewichten $^{f}74$, $^{c}76$, $^{e}77$, $^{b}78$, $^{a}80$ und $^{d}82$.

Rb : Gemisch aus Atomen mit den Gewichten $^{a}85$ und $^{b}87$.

Sn : Gemisch aus Atomen mit den Gewichten $^{c}116$, $^{f}117$, $^{b}118$, $^{e}119$, $^{a}120$, $^{h}121$(?), $^{g}122$ und $^{d}124$.

X : Gemisch aus Atomen mit den Gewichten 124, 126, 128, $^{a}129$, 130, $^{c}131$, $^{b}132$, $^{d}134$ und $^{e}136$.

Hg : Gemisch aus Atomen mit den Gewichten 197 bis 200 (nicht getrennt, Bande im Spektrum), ferner 202 und 204.

Außer diesen Elementen erwiesen sich noch folgende Elemente mit nahezu ganzzahligen analytisch bestimmten Atomgewichten (in Klammern) als komplex:

Li (6,94), bestehend aus $Li_{6,0}$ (b) und $Li_{7,0}$ (a);

Ar (39,9), bestehend aus Ar_{36} (a) und Ar_{40} (b);

K (39,10), bestehend aus K_{39} (a) und K_{41} (b);

Ca (40,07), bestehend aus Ca_{40} (a) und Ca_{44} (b);

Br (79,92), bestehend aus etwa äquivalenten Mengen von $Br_{79,0}$ (a) und $Br_{81,0}$ (b).

Kr (82,92), bestehend aus Kr_{78} (f), Kr_{80} (e), Kr_{82} (c), Kr_{83} (d), Kr_{84} (a) und Kr_{86} (b).

Es ergibt sich mithin als Resultat von grundlegender Wichtigkeit, daß sich auch gewöhnliche, nicht radioaktive Elemente in ihrem natürlichen Zustande als offenbar konstant zusammengesetzte Gemische verschiedener Atomarten erweisen. Damit ist die Erscheinung der Isotopie, auf die bei der Besprechung der Radioelemente näher eingegangen werden wird, d. h. das Vorkommen von mit chemischen Mitteln nicht trennbaren, denselben Platz im periodischen System (mit gleicher Ordnungszahl) einnehmenden Elementen von verschiedenem Atomgewicht[1373b], als im ganzen Elementsystem verbreitet nachgewiesen, und so bietet sich die Möglichkeit, größere Abweichungen der Atomgewichte von ganzzahligen Werten zwanglos zu erklären. Daß damit für die Erkenntnis des genetischen Zusammenhanges der Elemente untereinander überaus wichtiges und wertvolles Material gewonnen und weiterhin noch zu erwarten ist, möge hier nur kurz angedeutet werden.

[1373a] Die Buchstaben über den Atomgewichten geben die Reihenfolge der Intensitäten im Massenspektrogramm und damit diejenige der relativen Mengen der Atomarten an.

[1373b] Man kennt jetzt auch eine Reihe „isobarer" Atomarten, die bei gleichem Gewicht verschiedene Plätze im System einnehmen, nämlich Ar_{40} und Ca_{40}; Se_{78}, Se_{80}, Se_{82} und Kr_{78}, Kr_{80}, Kr_{82}; Sn_{121}(?) und Sb_{121}; Sn_{124} und X_{124}.

II. Abteilung.

Photochemie.

(Die Beziehungen zwischen chemischer Energie und elektromagnetischer Strahlung.)

A. Umwandlung chemischer Energie in Licht: Chemilumineszenz.

543. Begriff und Wesen der Chemilumineszenz. Bereits im Kapitel 531 wurde die Lumineszenz als selektive Leuchterscheinung bezeichnet und der rein thermaktinischen Lichtemission der schwarzen oder grauen Körper gegenübergestellt. Lumineszenz liegt stets dann vor, wenn ein Körper überhaupt sichtbare Strahlung aussendet bei Temperaturen, bei denen dies der absolut schwarze Körper (dessen rein thermische Lichtemission ja ein Maximum ist) noch nicht tut, oder wenn er insbesondere in irgendeinem Spektralgebiete stärker emittiert, als der schwarze Körper bei gleicher Temperatur. Jede Art von Lichtemission unterhalb von etwa 400°, der unteren Temperaturgrenze sichtbarer Strahlung[1374] beim schwarzen Körper, beruht also auf Lumineszenz, und besonders auffällig ist das Mißverhältnis zwischen Temperatur und Strahlung dann, wenn vorwiegend Licht von kurzer Wellenlänge ausgesandt wird (grüne oder blaue Lumineszenz).

Wenn wir von der Anregung zur Lichtemission durch strahlende Energie selbst (elektromagnetische Strahlung oder Korpuskularstrahlung) absehen, so bleiben von nichtthermischen Ursachen der Lumineszenz noch die mechanischen und die chemischen Lumineszenzanregungen übrig. Erstere offenbaren sich ausschließlich an krystallisierten Stoffen und führen, je nach der besonderen Versuchsanordnung, zu den Erscheinungen der Tribo- und Krystallo-Lumineszenz, eigenartigen Leuchterscheinungen, die beim Reiben oder Zerbrechen von Krystallen und beim Auskrystallisieren aus Schmelzen oder Lösungen auftreten. Beide Arten von Lumineszenz sind wohl wesensverwandt, insofern als in beiden Fällen das Leuchten die Zertrümmerung von Krystallen durch äußere oder innere Kräfte begleitet. Man kann darum auch die gemeinsame Bezeichnung Mechanolumineszenz anwenden.

Deutlich unterschieden von diesen Erscheinungen ist die Chemilumineszenz, schon dadurch, daß sie nicht an das Vorhandensein von Krystallen gebunden ist, sondern auch in homogenen flüssigen oder gasförmigen Systemen beobachtet wird. Ihre Quelle ist augenscheinlich chemischer Art: ein Teil der bei einer chemischen Reaktion in Freiheit gesetzten Energie erscheint in Form elektromagnetischer Strahlung, ohne daß die Temperaturbedingungen hierzu Anlaß gäben. Gewiß ist auch sonst in den meisten Fällen der Erzeugung von Licht letzten Endes die Energie irgendeines chemischen Vorganges als Quelle der strahlenden Energie zu betrachten;

[1374] Bei dieser Temperatur wird die Reizschwelle der „Stäbchen" der Netzhaut überschritten. Da diese Organe uns nur die Wahrnehmung von Helligkeitsunterschieden vermitteln, jedoch nicht der Farben, so ist die erste Lichtwahrnehmung farblos (Grauglut) und erfolgt nur bei peripherem Sehen (Schielen), während beim Fixieren der Strahlungsquelle wegen des Fehlens der Stäbchen in der „Netzhautgrube" (fovea centralis) nichts wahrgenommen wird („Gespenstergrau"). Erst bei etwa 525° werden die farbtüchtigen „Zapfen" erregt, und es beginnt die Wahrnehmung der Dunkelrotglut.

aber gewöhnlich vollzieht sich die Umwandlung auf dem Umwege über die Wärme, und das ausgesandte Licht stellt sich als normale Begleiterscheinung der erreichten hohen Temperatur dar. Hier beschäftigen uns nur solche Vorgänge, bei denen nach Art der Versuchsbedingungen rein thermisches Leuchten ausgeschlossen ist, also z. B. alle Fälle deutlichen Leuchtens bei Zimmertemperatur oder bei nur wenig darüber liegenden Temperaturen.

Warum in dem einen Falle selbst sehr heftige chemische Reaktionen ohne jede sichtbare Strahlung ablaufen, während in einem anderen bei sicherlich geringerem Umsatz an chemischer Energie glänzende Lumineszenz eintritt, ist eine sehr naheliegende Frage, die aber gegenwärtig noch der Beantwortung harrt, wie denn überhaupt der Mechanismus der direkten Umwandlung von chemischer Energie in Licht uns noch völlig verborgen ist.

544. Beispiele lumineszenter Reaktionen. Die Zahl derjenigen Reaktionen, bei denen überhaupt wahrnehmbare Lumineszenz auftritt, ist sehr groß[1375]; dagegen gibt es nur vereinzelt solche, bei denen auffällig helles Leuchten wahrgenommen wird.

Die am längsten bekannte Lumineszenz-Reaktion ist die Oxydation des weißen Phosphors an feuchter Luft, ein besonders in die Augen fallendes Phänomen. Sie ist so lange bekannt wie der weiße Phosphor selbst, der jenem Phänomen ja seinen Namen verdankt. Das Phosphorleuchten dient geradezu als Mittel zum Nachweis selbst sehr kleiner Mengen des freien Elementes in der bekannten forensischen Phosphorprobe nach Mitscherlich.

Wenn auch als Vorbedingung für den Leuchtvorgang das Zusammentreffen des Phosphors mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasser erkannt ist, so birgt der ganze Prozeß in seinen Einzelheiten doch noch manches Rätsel. Auffällig ist zunächst die Abhängigkeit vom Partialdruck des Sauerstoffs; merkwürdigerweise ist eine obere Druckgrenze vorhanden, bei der das Leuchten aufhört. Sie ist von der Versuchstemperatur abhängig. So erlischt z. B. bei 20^0 das Leuchten, wenn der Partialdruck des Sauerstoffs den Wert von etwa 570 mm Quecksilber überschreitet; damit Sauerstoff von Atmosphärendruck noch unter Leuchten reagiert, muß die Temperatur auf $27^0 \div 28^0$ erhöht werden; bei 0^0 liegt andererseits die Leuchtdruckgrenze zwischen 100 und 150 mm Quecksilber.

Auch für die Oxydation des Phosphors existiert eine obere Druckgrenze; ob diese mit der Leuchtdruckgrenze genau zusammenfällt, Oxydation und Leuchten also stets miteinander verknüpft sind, ist nicht mit Sicherheit festgestellt.

Einen wesentlichen Einfluß auf beide Erscheinungen übt die Anwesenheit von Ozon aus, das sich bei der Reaktion zwischen Sauerstoff und Phosphor stets bildet. Beseitigt man es durch geeignete Maßnahmen, so wird der Vorgang einigermaßen reproduzierbar. Im anderen Falle wird die Druckgrenze je nach der Konzentration des Ozons mehr oder weniger stark erhöht.

Die Lumineszenz der Phosphor-Sauerstoff-Reaktion begleitet nicht die Oxydation des Phosphors selbst, sondern chemische Umwandlungen des primären Oxydationsproduktes, des Phosphorsesquioxyds P_4O_6. Ob es sich hierbei um Weiteroxydation zu sauerstoffreicheren Verbindungen handelt,

[1375] Eine Übersicht des älteren Materials mit einer großen Zahl neu gefundener Fälle gibt M. Trautz, Ztschr. f. physik. Chem. *53*, 1 (1905); siehe auch Ann. d. Physik [4] *67*, 527 (1922); ferner E. Wedekind, Physik. Ztschr. *7*, 805 (1906).

oder ob die Einwirkung von Wasser auf das Sesquioxyd das Entscheidende ist, hat sich bisher noch nicht mit Sicherheit entscheiden lassen; die Beobachtungsergebnisse sind widerspruchsvoll.[1376]

Daß die vom Phosphor aufsteigenden Dämpfe Träger der Leuchterscheinung sind, lehrt eine einfache Beobachtung. Bläst man leicht auf den leuchtenden Phosphor, so wird ein leuchtender Nebel vom Phosphor abgetrieben, während die Strahlung an der Phosphoroberfläche stark abnimmt. Augenscheinlich muß sich der Dampf des leichtflüchtigen Sesquioxyds erst bis zu einer gewissen Konzentration anreichern, damit intensives Leuchten auftritt.

Besonders intensiv ist die Lumineszenz der Phosphoroxydation, wenn man den Phosphor in feinverteiltem Zustande innerhalb einer wässerigen Lösung mit Sauerstoff zusammenbringt. Zu diesem Zwecke mischt man eine gesättigte Lösung von weißem Phosphor in Eisessig mit einer Wasserstoffperoxydlösung von 20 bis 30 %. Der Wasserzusatz fällt den Phosphor als feine Suspension aus dem Eisessig aus, und es erfolgt durch die ganze Flüssigkeitsmasse hindurch eine von lebhafter Lumineszenz begleitete Oxydation durch den vom Hydroperoxyd abgegebenen Sauerstoff.

Die Lumineszenz der Phosphoroxydation unterliegt übrigens, wie die chemische Reaktion selbst, der katalytischen Reaktionsbehinderung durch den Dampf zahlreicher Fremdstoffe, von denen als die wirksamsten Terpentinöl, Mesitylen und Alkyljodide genannt seien.[1377] In einzelnen Fällen kann dabei die Wegnahme des beschleunigend wirkenden Ozons Ursache der negativen Katalyse sein.

Von anderen leicht ausführbaren Reaktionen mit Lumineszenz sei die Einwirkung von Natrium auf Wasser genannt. Die auf dem Wasser bei Zimmertemperatur ohne Entzündung herumfahrende Kugel des Metalls leuchtet für ein ausgeruhtes Auge in völlig verdunkeltem Raume recht deutlich. Im ganzen ist diese Lumineszenz aber doch sehr schwach.

Viel lebhafter ist das Leuchten, das bei der Oxydation zahlreicher organischer Verbindungen mit Sauerstoff oder durch Vermittlung von Chlor oder Brom auftritt.

Eine der glänzendsten Lumineszenzreaktionen ist die leicht zu demonstrierende Oxydation eines Gemisches von Pyrogallol und Formaldehyd mit Hydroperoxyd in alkalischer Lösung. Man mischt in einem weiten, hohen Becherglase 10 ccm 10 %ige wässerige Pyrogallollösung mit 10 ccm einer etwa 40 %igen Formaldehydlösung („Formalin" des Handels) und 20 ccm 40 %iger Kaliumkarbonatlösung bei Zimmertemperatur, fügt rasch 30 ccm 30 %iges Hydroperoxyd („Perhydrol") zu und schwenkt leicht um. Nach einigen Sekunden entsteht ein sehr helles, gelbrotes Leuchten, das dem Inhalt des Gefäßes das Aussehen einer glutflüssigen Masse verleiht. Gleichzeitig erwärmt sich die Lösung stark, schäumt auf und stößt Aldehyddämpfe aus, weshalb der Versuch zweckmäßig unter dem Abzuge ausgeführt wird. Nach etwa 10 bis 20 Sekunden ist das Leuchten praktisch abgeklungen.

Andere Lumineszenzreaktionen von ähnlicher Intensität finden sich nur noch bei kostspieligeren organischen Substanzen oder verlangen eine weniger einfache Versuchsanordnung, weshalb sie hier übergangen werden, zumal da sie grundsätzlich nichts Neues bringen, abgesehen von Verschiedenheiten in der Farbe des Lumineszenzlichtes.

[1376] Siehe hierzu R. Schenck und Mitarbeiter, Ber. d. d. Chem. Ges. *39*, 1506 (1906); *47*, 2601 (1914); E. Scharff, Ztschr. f. physik. Chem. *62*, 179 (1908); H. Rinde, Chem. Centralbl. *1919*, III, 172; in diesen Abhandlungen weitere Literatur.

[1377] M. Centnerszwer, Ztschr. f. physik. Chem. *26*, 1 (1898).

Jedenfalls lassen die vorstehend angeführten Beispiele erkennen, daß Chemilumineszenz auch in homogenen gasförmigen oder flüssigen Systemen auftritt.

Im großen und ganzen ist freilich in allen bisher bekannten Fällen künstlicher Chemilumineszenz die Ausbeute an sichtbarer Strahlung verschwindend gering, verglichen mit dem dazu erforderlichen Aufwand an chemischer Energie. Keines dieser Beispiele kommt also etwa als technisch brauchbare Quelle für die Erzeugung „kalten" Lichtes in Betracht. Mit um so größerer Bewunderung blicken wir daher auf photochemische Leistungen dieser Art, welche die Natur uns in gewissen Organismen, z. B. als Ergebnis der Anpassung an besondere Lebensbedingungen, vor Augen führt.

Neben den Leuchtorganen der verschiedensten Tiefseetiere, die in der ewigen Nacht großer Meerestiefen stets ihr Lämpchen als wichtiges Hilfsmittel im Daseinskampfe bei sich führen, ist als Beispiel das Leuchten nächtlich lebender Insekten zu nennen, z. B. der Johanniskäfer (Glühwürmchen) unserer Breiten, denen das Licht der am Erdboden kriechenden, ungeflügelten Weibchen die Paarung wesentlich erleichtert, während die Illumination der geflügelten männlichen Bewerber wohl ein Schutz gegen die Nachstellungen nächtlich fliegender Insektenfresser ist, daneben aber vielleicht auch noch die gleiche Bedeutung hat, wie das Hochzeitsgewand vieler Tagestiere. Im großartigsten Umfange bietet sich uns die animalische Lumineszenz in Gestalt des Meeresleuchtens dar, das bekanntlich auf der Lichtproduktion unzähliger winziger Lebewesen aus einer Gattung der Protozoen (verschiedene Arten, z. B. Noctiluca miliaris der nord- und westeuropäischen Meere) beruht und besonders lebhaft bei mechanischer Reizung, etwa durch Wellenschlag, die Bewegungen eines fahrenden Schiffes usw., ist. Endlich sei die Lichtemission gewisser Bakterien (Leuchtbakterien) erwähnt, die man geradezu als technische Lichtquelle (Bakterienlampe) von freilich bescheidener Leistung verwenden kann.

Daß in allen diesen Fällen Oxydationsvorgänge Ursache des Leuchtens sind, ist wahrscheinlich, bei den Leuchtbakterien auch experimentell bewiesen. Wartet man nämlich die Aufzehrung des in einer Kultur von Leuchtbakterien vorhandenen Sauerstoffs im Dunkeln ab, so genügt die Assimilationstätigkeit (Sauerstoffentwicklung) einiger grüner Algenfäden unter der Wirkung eines brennenden Streichholzes, um die Bakterien in der Umgebung der Algen zu deutlichem Leuchten anzuregen.

545. Gesetzmäßigkeiten bei Leuchtreaktionen. Theoretisches. Die ursächliche Verknüpfung der Chemilumineszenz mit dem chemischen Grundprozeß zeigt sich am deutlichsten darin, daß die Intensität der Lichtemission der Reaktionsgeschwindigkeit parallel geht (soweit wenigstens die bisher vorliegenden spärlichen und nicht streng quantitativen Untersuchungen einen Schluß gestatten).

Temperaturerhöhung und Vergrößerung der Konzentration bei unveränderter Gesamtmenge der reagierenden Stoffe (durch Verkleinerung des Volums) erhöhen also die Intensität des Leuchtens, verkürzen aber gleichzeitig die Leuchtdauer (wie ja auch die Reaktionszeit). Umgekehrt wirken Abkühlung und starke Verdünnung. Es hat also den Anschein, als ob eine bestimmte Menge von Reagenzien, und somit eine beim Reaktionsablauf freiwerdende bestimmte Menge chemischer Energie, nur eine bestimmte Menge strahlender Energie (als Licht) liefern kann, und zwar entweder in Gestalt eines starken „Lichtstromes" von kurzer Dauer oder aber eines schwachen Licht-

stroms von längerer Dauer. Eine genaue quantitative Untersuchung dieser Beziehungen böte großes Interesse. Nach dem vorstehend entwickelten vorläufigen Befunde würde also der „Ausnutzungsfaktor" der chemischen Energie für die Lichtproduktion unabhängig von der Schnelligkeit des Reaktionsablaufes sein. Ob das tatsächlich allgemein genau zutrifft, bleibt abzuwarten; möglich ist ein derartiger Zusammenhang immerhin.

Weiterhin weisen gewisse Anzeichen auf eine bevorzugte Emission solcher Strahlen im Lumineszenzlichte hin, die von dem lumineszenten System selbst besonders stark absorbiert werden. Auch hier fehlt es noch an genügend exaktem Beobachtungsmaterial.

Eine theoretische Behandlung der Chemilumineszenz setzt die gleichen Grundlagen voraus, auf denen sich die Theorie der photochemischen Wirkungen aufbaut. Sie ist gegeben durch die neueren Vorstellungen vom Wesen der chemischen Affinität als Äußerung gegenseitiger elektrodynamischer und elektrostatischer Effekte zwischen den Kernen und den Elektronensystemen verschiedener Atome. Daß bei einer solchen elektrischen Theorie der chemischen Affinität enge Beziehungen zwischen der Veränderung von Elektronenbahnen („chemischen" Vorgängen) und den Strahlungserscheinungen zu erwarten sind, bedarf kaum der näheren Begründung im Zeitalter des Rutherford-Bohrschen Atommodells. Dagegen fehlt es noch vollkommen an der Möglichkeit der theoretischen Berechnung der hierbei in Frage kommenden Frequenzen. Denn so schön auch die Erfolge der Bohrschen Theorie auf dem Gebiete der Lichtemission isolierter Atome in den einfacheren Fällen sind, so steckt doch die strahlungstheoretische Erfassung molekularer Gebilde und zumal ihrer Bildungs- und Zerfallsreaktionen, noch in den Kinderschuhen.

Dazu kommt als ein auf dem Gebiete der Chemilumineszenz wie auf dem der Photolyse (siehe die folgenden Kapitel) gleich hinderlicher Übelstand die fast allenthalben noch vorhandene Unsicherheit über die Art der „primären" chemischen Reaktion in jedem einzelnen Falle, d. h. desjenigen Vorganges, mit dem die Aufnahme oder Abgabe strahlender Energie unmittelbar quantenmäßig verknüpft ist. Ohne eine genaue Kenntnis dieses Zusammenhanges würde sich aber ein derartiger Vorgang jeder Berechnung entziehen, auch wenn an sich die Elektronenbahnen im Ausgangs- und im Endsystem des photochemischen Prozesses bekannt wären.

B. Umwandlung von Licht in chemische Energie: Photolyse.

546. Aus der Geschichte der Photochemie. Die älteren Beobachtungen auf dem Gebiete der Photochemie beziehen sich im wesentlichen auf chemische Wirkungen des Lichtes.[1378]

In Religion und Mythos der Völker des Altertums der alten wie der neuen Welt spielt die Verehrung der Sonne als Wärme, Licht und Leben spendender Gottheit eine wichtige, z. T. sogar beherrschende Rolle. Mit richtigem Instinkt ahnte die Menschheit, daß die Wirkungen der Sonnen-

[1378] Eine reichhaltige Sammlung derartigen Materials aus älterer und neuerer Zeit bringen J. M. Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, I, 1 und 2 (Knapp, Halle) und J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie (Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Berlin und Leipzig, 1920). Von sonstigen umfangreicheren Werken ist zu nennen S. E. Sheppard, Lehrbuch der Photochemie (Barth, Leipzig, 1916). Die geschichtliche Entwicklung der Photochemie behandelt übersichtlich und eingehend A. Benrath, Lehrbuch der Photochemie (Winter, Heidelberg, 1912).

strahlung die Vorbedingungen alles organischen Lebens sind; aber erst die neuere Zeit hat uns den ganzen Umfang unserer kulturellen Abhängigkeit von photochemischen Prozessen erkennen lassen.

Die Kenntnis und Verwendung der Sonnenstrahlung als Heilfaktor dürfte so alt sein wie die menschliche Kultur überhaupt. Das Bleichen von Geweben mit Hilfe des Sonnenlichtes und die Veränderung von Malerfarben durch das Licht waren schon den alten Ägyptern bekannt. Aristoteles (384—322 v. Chr.) wußte bereits, daß die aus Phönizien stammende Technik der Purpurfärberei mit dem Safte der Purpurschnecken die Mitwirkung der Sonnenstrahlung voraussetzt. Im vorchristlichen Rom unterschied man lichtechte Farbstoffe von vergänglichen und benutzte diese Kenntnis in der Baukunst. J. Ray (1693) beobachtete, daß zur Bildung des Blattgrüns der Pflanzen Licht notwendig ist. A. P. Graf Bestushew (1692—1766), russischer Kanzler zur Zeit der Kaiserin Elisabeth, entdeckte die nach ihm benannte Eisentinktur (ätherisch-alkoholische Lösung von Eisenchlorid), die sich im Lichte entfärbt (Reduktion) und im Dunkeln ihre gelbe Farbe wiedergewinnt. Die Zersetzung von Silbersalzen durch das Licht wurde von J. H. Schulze (1727) gefunden, die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte von G. B. Beccarius (Pater Beccaria) nochmals (1757) entdeckt und von K. W. Scheele genauer untersucht (1777).

Zahlreiche photochemische Reaktionen werden gegen Ende des 18. und Anfang des 19. Jahrhunderts von den Meistern physikalischer und chemischer Forschung beobachtet, so die Zersetzung des Chlorwassers durch C. L. Berthollet (1785), die Zerlegung des Kohlendioxyds unter Sauerstoffabgabe bei der Assimilation der grünen Pflanzen durch J. Priestley (1803) und insbesondere Th. de Saussure (1804). Letzterer verwandte auch das Ausbleichen von Farbstoffen zur Messung der Lichtintensität (Aktinometrie).

J. L. Gay-Lussac und L. J. Thénard fanden (1810) die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff durch die Einwirkung des Lichtes, H. Davy (1812) die photochemische Synthese des Phosgens. Mit der Erfindung der Photographie durch J. N. Niépce (1824) und (nach verbessertem Verfahren) L. J. Daguerre (1839) beginnt die technische Ära der Photochemie, die im wesentlichen der Verbesserung der photographischen Prozesse gewidmet ist. In ihr ist eine besonders wichtige Etappe die Auffindung des Negativprozesses und des Kopierens vom Negativ durch H. F. Talbot (1843), ferner die Entdeckung der Sensibilisierung von Halogensilber durch Farbstoffe und damit der Möglichkeit, auch die auf Halogensilber sonst nur wenig wirkenden Spektralfarben zu photographieren, durch H. W. Vogel (1873). Die nasse Kollodiumplatte (1850), die hochempfindliche Gelatinetrockenplatte (seit 1878), endlich die modernen Verfahren der Farbenphotographie kennzeichnen den weiteren Entwicklungsgang der photographischen Technik.

Wesentliche Fortschritte machte inzwischen auch die photochemische Aktinometrie. Die photochemische Vereinigung des Chlorknallgases diente als Grundlage bei den aktinometrischen Versuchen von J. W. Draper (1843) und lieferte in den Händen von R. Bunsen und H. Roscoe (1857—1859) eine genaue wissenschaftliche Meßmethode, die gleichzeitig zur Erforschung der Mechanik der photochemischen Grundreaktion diente.

Die Theorie der photochemischen Wirkungen nahm ihren Ausgang von dem Grundgesetz von Th. von Grotthuss (1819, von Draper 1843 bestätigt), wonach nur der absorbierte Anteil des Lichtes photochemisch wirkt — eine für unsere Zeit selbstverständliche Folgerung aus dem Gesetze der Erhaltung der Energie — und beschäftigte sich dann wesentlich mit der chemischen Me-

chanik photochemischer Reaktionen, um endlich durch das STARK-EINSTEINsche Äquivalentgesetz (1908) den Anschluß an die Quantentheorie zu erhalten. Die Erfahrungen der jüngsten Zeit haben jedoch beträchtliche Komplikationen im photochemischen Reaktionsablaufe aufgedeckt, so daß es scheint, als ob eine durchweg befriedigende Aufklärung photochemischer Vorgänge nur zusammen mit noch ungelösten Problemen der quantitativen Herleitung aller chemischen Prozesse aus der neuesten Atomtheorie ihre Erledigung finden kann.

547. Systematik der photochemischen Reaktionen. Betrachtet man den Zustand lichtempfindlicher Systeme vor und nach der Belichtung, so lassen sich zwei Hauptgruppen von Photoreaktionen unterscheiden.

Bei der einen ist der Inhalt an freier Energie durch die Belichtung gestiegen, bei der anderen gesunken; erstere heißen endoenergetische, letztere exoenergetische Lichtreaktionen.

An sich sollte man erwarten, daß jede Lichtabsorption, die photochemisch wirkt, eine Vermehrung des Energieinhaltes bewirkt. Daß dies in vielen Fällen nicht zutrifft, beruht nicht auf einem Versagen des Energieprinzips, sondern auf dem Eintreten von Folgereaktionen, die durch die primär erzeugten Produkte der Lichtwirkung ermöglicht oder beschleunigt werden und, nach Art aller freiwillig verlaufenden Reaktionen, einen Abfall der freien Energie des Systems mit sich bringen.

Rein photochemische Wirkungen bieten sich also nur in der Gruppe der endoenergetischen Lichtreaktionen dar, aber auch hier vielfach von freiwillig ablaufenden, d. h. die freie Energie vermindernden Reaktionen begleitet und z. T. verdeckt. Reaktionen, die sich selbst ohne direkte Mitwirkung der Bestrahlung, wenn auch häufig in derem Gefolge, freiwillig vollziehen, nennt man — zum Unterschiede von den Lichtreaktionen im engeren Sinne — Dunkelreaktionen.

Lichtreaktionen im engeren Sinne (oder primäre Lichtreaktionen) bestehen in einer Lockerung oder völligen Trennung chemischer Bindungen (daher die Bezeichnung „Photolyse"). Man kann diese Vorgänge auch unter dem Namen einer „photochemischen Aktivierung" zusammenfassen. Ob die Produkte derartiger Reaktionen nach dem Aufhören der Belichtung längere Zeit erhalten bleiben oder rasch wieder dem Vorbelichtungszustande zustreben bzw. mit anderen, gleichzeitig vorhandenen Stoffen reagieren, hängt vom Einzelfalle ab. Wir werden verschiedene Beispiele dieser Art kennen lernen.

Treten die primären Produkte einer Lichtreaktion mit anderen Stoffen zusammen, so ergeben sich Reaktionen, die geradezu zum Aufbau sonst nicht oder nicht so leicht erhältlicher zusammengesetzter Stoffe mit Hilfe der vorausgegangenen photochemischen Aktivierung dienen („Photosynthese"). Die Durchführung solcher (indirekter) Lichtreaktionen besitzt als präparative Methode beträchtliches Interesse. Aber auch primäre Photoeffekte können in gewissen Fällen, z. B. zur Gewinnung labiler Isomeren, von präparativer Bedeutung sein.

Notwendige Voraussetzung einer jeden photochemischen Reaktion ist jedenfalls, daß zum mindesten ein Stoff lichtempfindlich ist. Verschiedentlich sind auch photochemische Reaktionsprodukte lichtempfindlich in dem Sinne, daß sie durch Licht wieder zurückverwandelt werden, dann allerdings durch Licht von anderer Frequenz.

Der Mechanismus photochemischer Gesamtreaktionen scheint häufig, man kann fast sagen: in der Regel, recht kompliziert zu sein, und die Herausschälung der Primärreaktion ist bisher nur in wenigen Fällen mit

einiger Sicherheit möglich gewesen. Daraus ergeben sich ohne weiteres die Schwierigkeiten, die sich ziemlich allgemein der Aufstellung quantitativer energetischer Beziehungen zwischen der aufgenommenen strahlenden Energie und der aus ihr entstandenen chemischen Energie in den Weg stellen.

548. Absorption und photochemische Wirkung. Gesetz von Grotthuss-Draper. Wie schon im Kapitel 546 ausgeführt, bringt die Erkenntnis, daß nur der absorbierte Anteil des Lichtes chemische Wirkungen hervorruft, vom Standpunkte des Gesetzes der Erhaltung der Energie (Energieprinzip) aus betrachtet, nichts Überraschendes. Da aber zur Zeit der Aufstellung des eben genannten Grundgesetzes der photochemischen Wirkung durch Th. von Grotthuss[1379] das Energieprinzip noch nicht bekannt war, gewinnt dieses Ergebnis scharfsinniger Beobachtungen besonderes Interesse. Mit vollkommeneren Mitteln, nämlich mit Hilfe der Chlorknallgasreaktion, führte J. W. Draper[1380] den gleichen Nachweis ohne Erwähnung, also auch wohl ohne Kenntnis der Arbeiten von Grotthuss' und auch ohne Bezug auf das zu Drapers Zeit bereits ausgesprochene Energieprinzip, das freilich erst später durch das Eingreifen von Helmholtz allgemeine Anerkennung fand. Durch die klassischen Untersuchungen von R. Bunsen und H. Roscoe[1381] wurde dann das Grotthuss-Draper'sche Gesetz die Grundlage der exakten photochemischen Aktinometrie, d. h. der Messung von Mengen strahlender Energie, wie auch der Strahlungsintensität, mit Hilfe der vom Lichte hervorgebrachten chemischen Wirkungen. Es fiel auf, daß gerade der kurzwellige Teil des Spektrums durch starke photochemische Effekte ausgezeichnet schien, und so bürgerte sich für längere Zeit die Anschauung ein, daß chemische Wirksamkeit eine spezifische Eigentümlichkeit der kurzwelligen Strahlung sei, ja das Ultraviolett wurde geradezu als „chemisch wirksame Strahlung" angesprochen. Heute wird eine derartige Sonderstellung der kurzwelligen Spektralgebiete nicht mehr anerkannt; denn man kennt ausgesprochene photochemische Wirkung auch in anderen Spektralbereichen. Jedoch liegt in der besonderen Beachtung der höheren Frequenzen ein richtiger Kern, insofern als die allgemeine Möglichkeit oder Wahrscheinlichkeit photochemischer Reaktionen für Strahlung höherer Frequenz größer ist als für solche niederer Frequenz, eine Folgerung aus der Anwendung der Quantenlehre, auf die wir noch zurückkommen werden.

Wenn man das Grotthuss-Draper'sche Gesetz folgerichtig anwendet, muß man zu dem Schlusse gelangen, daß im Einzelfalle die photochemisch umgesetzten Mengen strahlender Energie den wirksam absorbierten proportional sind. Das würde, falls der photochemisch wirksame Anteil des absorbierten Lichtes dem überhaupt absorbierten und dieser wieder der Einstrahlungsintensität (nach dem Lambert'schen Gesetz) proportional ist, Proportionalität des chemischen Umsatzes einerseits mit der Strahlungsintensität, andrerseits mit der Einwirkungszeit bedeuten. Es ergibt sich damit eine Beziehung, die ein Analogon zur Proportionalität der elektrolytischen Wirkung mit der Stromstärke und der Zeit bildet. In der Tat läßt sich bei reinen Lichtreaktionen, d. h. solchen, in denen nicht etwa eine Dunkelreaktion den Belichtungsvorgang überdauert, eine derartige Beziehung fest-

[1379] Gilb. Ann. *61*, 50 (1819). In dieser Arbeit ist auch die S. 1163 erwähnte Theorie der elektrochemischen Vorgänge nochmals entwickelt; siehe auch Ann. de Chimie *58*, 54 (1806).

[1380] Phil. Mag. [3] *25*, 4 (1844); *26*, 472 (1845).

[1381] Pogg. Ann. *100*, 43; 481 (1857); *101*, 235 (1857); *108*, 193 (1859); *117*, 529 (1862).

stellen. Dabei ist es ohne Belang, ob es sich um Primärreaktionen mit Folgereaktionen, an denen das primäre Photoprodukt als Reaktionsteilnehmer im engeren Sinne beteiligt ist, handelt, oder um Primärreaktionen mit solchen Folgereaktionen, in denen das Photoprodukt nur als Katalysator wirkt. Dieser Zusammenhang ist ja die unerläßliche Grundlage jeder photochemischen Aktinometrie. Ein wesentlicher Unterschied vom elektrochemischen Analogon besteht aber darin, daß bei diesem die gesamte Elektrizitätsmenge in chemischen Umsatz kommt, während im Falle der Photolyse meist nur ein Bruchteil der absorbierten Energie in chemische Energie umgesetzt wird, sei es, daß sich ein Teil des primären Photoproduktes sofort unter Erzeugung von Wärme rückläufig umsetzt, sei es, daß die Absorption an sich z. T. nur unter Umwandlung der strahlenden Energie in Wärme erfolgt. Unter diesen Umständen ist eine allgemeine quantitative Äquivalenzbeziehung nach Art der FARADAYschen Gesetze bei der Elektrolyse nicht zu erwarten und in der Tat auch nicht beobachtet worden. Man kann also zu aktinometrischen Zwecken immer nur Reaktionen in demselben System vergleichen, nicht aber eine photochemische Reaktion $A \rightarrow B$ mit einer anderen $C \rightarrow D$ unmittelbar in quantitative Beziehungen bringen, d. h. es fehlt nach den älteren Erfahrungen zunächst an einem gemeinsamen Maß oder einem für beliebige Reaktionen gültigen photochemischen Äquivalent als Analogon zur FARADAYschen Konstante F.

Dazu kommt die Frage nach dem Intensitätsfaktor der strahlenden Energie, welcher der Zersetzungsspannung bei elektrolytischen Prozessen entspricht und zusammen mit dem Mengen- oder Kapazitätsfaktor, der „Lichtmenge" (entsprechend der Elektrizitätsmenge), erst den Betrag der aufgewandten Energie liefert.

Wir werden im nächsten Kapitel sehen, daß eine der Zersetzungsspannung analoge Größe auch auf dem Gebiete der Photolyse vorhanden ist, und daß ihre Berücksichtigung ein für verschiedene Photoreaktionen, allerdings nur für primäre, gemeinsames photochemisches Äquivalent ergibt. Diese Art der Betrachtung wird durch die Anwendung der Quantenlehre ermöglicht. Gleichzeitig eröffnet sich damit die Möglichkeit, einen gewissen Einblick in die Komplikationen zu tun, welche das Hinzukommen von Folge- und Nebenreaktionen bedingt, Komplikationen, die auf elektrochemischem Gebiete nicht entfernt in solcher Mannigfaltigkeit vorkommen. Man kann behaupten, daß bei der Photolyse im Gegensatze zur Elektrolyse das Einfache die Ausnahme, das Komplizierte die Regel ist.

Die Quantentheorie verknüpft über die neuere Theorie der chemischen Bindung die Strahlung mit elektrischen Wirkungen. Es ist von Interesse, daß bereits VON GROTTHUSS Vorstellungen entwickelt hat, die, wenn auch noch in sehr primitiver Weise, die Lichtwirkungen auf eine Übertragung elektrischer Quanten zurückführen.

Endlich sei, was wohl keiner besonderen Begründung bedarf, darauf hingewiesen, daß eine Umkehrung des Satzes von der Notwendigkeit der Absorption des Lichtes für das Zustandekommen photochemischer Wirkungen nicht möglich ist, d. h. daß auch Absorption ohne chemischen Effekt vorkommt.

549. Das Stark-Einsteinsche Äquivalentgesetz. Die PLANCKsche Strahlungstheorie nimmt, wie uns bereits bekannt ist, an, daß die Emission der Strahlung nicht kontinuierlich erfolgt, sondern in Lichtquanten, deren jedem der Betrag $h \cdot \nu$ zukommt, wenn ν die Schwingungszahl, h eine universelle Konstante vom Werte $6{,}53 \cdot 10^{-27}$ erg sec bedeutet.

Während nun Planck für den Absorptionsvorgang im allgemeinen die ursprünglich angenommene Quantelung wieder aufgegeben hat, erhebt die photochemische Theorie von J. Stark[1382] und A. Einstein[1382a] die quantenhafte Absorption gerade zum Grundprinzip der photochemischen Wirkung.

Ein Lichtquant $h \cdot \nu$ bringt in einer Molekel der lichtempfindlichen Substanz einen photolytischen Primäreffekt hervor, den man sich als Übertritt eines Elektrons in eine energiereichere Quantenbahn zu denken hat. Einzelheiten dieser Elektronenverschiebungen lassen sich zurzeit noch nicht angeben, weil die Kenntnis der Elektronensysteme von Verbindungen überhaupt noch in den allerersten Anfängen steckt.

Auf Grund dieser Theorie läßt sich nun sofort berechnen, wieviel strahlende Energie für die Photolyse eines photochemischen Grammäquivalents lichtempfindlicher Stoffe erforderlich ist. Nennen wir n die „photochemische Valenz", d. h. die Anzahl photochemischer Äquivalente, die auf eine Molekel entfallen, oder die Anzahl Lichtquanten, die zur Photolyse einer Molekel nötig sind, so beträgt der photochemische Effekt eines Quants $\frac{1}{n \cdot N}$ Mole, wobei N die Avogadrosche Zahl ($6{,}06 \cdot 10^{23}$) ist. Zur Photolyse eines Mols lichtempfindlicher Substanz ist also eine Lichtmenge von $n \cdot N \cdot h = n \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}53 \cdot 10^{-27}$ erg sec $= n \cdot 3{,}96 \cdot 10^{-3}$ erg sec erforderlich und für jedes photochemische Äquivalent $3{,}96 \cdot 10^{-3}$ erg sec oder $\frac{3{,}96 \cdot 10^{-3}}{4{,}186 \cdot 10^{7}}$ cal sec $= 0{,}945 \cdot 10^{-10}$ cal sec.

Damit ist das photochemische Äquivalent festgelegt. Wir werden dafür die Bezeichnung G (Grotthusssche Konstante) gebrauchen.

Der zweite Faktor im Produkte $h \cdot \nu$, die Schwingungszahl oder Frequenz der Strahlung, ist nun der gesuchte Intensitätsfaktor der strahlenden Energie, d. h. diejenige Größe, von derem Werte die Möglichkeit des Übergangs von strahlender in chemische Energie abhängt, ebenso wie sich bei der Elektrolyse nach der angelegten elektromotorischen Kraft der Eintritt oder das Ausbleiben der Zersetzung und gleichzeitig der Aufwand an elektrischer Energie bei der Zersetzung richtet. Dem Produkte $E \cdot F$ im Falle der Elektrolyse entspricht bei der Photolyse das Produkt $\nu \cdot G = 0{,}945 \cdot 10^{-10} \cdot \nu$ cal auf ein photochemisches Grammäquivalent Substanz.

Einen bestimmten Wert des Produktes $\nu \cdot G$ erhält man natürlich nur bei monochromatischer Strahlung. In der Regel ist ja auch die Absorption lichtempfindlicher Systeme selektiv, allerdings im allgemeinen nicht linien-, sondern bandenartig. Überhaupt ist die Frage nach der Bedeutung verschiedener Frequenzen für Eintritt und Verlauf derselben photolytischen Reaktion noch offen und ebenso die Frage nach der Bedeutung der verschiedenen Frequenzen im Absorptionsspektrum eines lichtempfindlichen Stoffes.

Die Einsteinsche Gleichung läßt immerhin aber eine untere Grenze für die Frequenz photolytisch wirksamer Strahlung berechnen, wenn der Energiebedarf einer primären Photolyse bekannt ist. Die Hauptschwierigkeit bildet hierbei die Erkennung der richtigen Primärreaktion. Ist A die freie Energie der photolytischen Primärreaktion[1383] in cal auf ein photochemisches

[1382] Physik. Ztschr. *9*, 85; 889 (1908).

[1382a] Ann. d. Physik [4] *37*, 832 (1912); *38*, 881 (1912).

[1383] Gewöhnlich wird statt dessen in erster Annäherung die Gesamtenergie U (oder Wärmetönung Q) gesetzt.

Grammäquivalent, so ist die untere Grenze der wirksamen Frequenzen durch die Gleichung

$$\nu_{min.} = \frac{A}{0{,}945 \cdot 10^{-10}} \text{ sec}^{-1} \text{ und } \lambda_{max.} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{\nu_{min.}} \text{ cm}$$

gegeben. Wie man sieht, steigt und fällt $\nu_{min.}$ mit A, d. h. es ist die Minimalfrequenz um so höher, oder es liegt die photochemische Absorptionsgrenze um so weiter im Kurzwelligen, je mehr Energie die Photolyse beansprucht, oder je fester die photolytisch zu sprengende chemische Bindung ist. Rundet man zur bequemeren Übersicht den Wert 0,945 zu 1 auf, so ergibt sich die Grenze zu $\lambda = \frac{3}{A}$ cm $= \frac{3 \cdot 10^7}{A}$ μμ. Für ihre Lage am langwelligen bzw. kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektrums (rund 800 bzw. 400 μμ) berechnet sich A = 37 500 cal bzw. A = 75 000 cal.

Licht, dessen Frequenz die Minimalgrenze überschreitet, ist also jedenfalls photolytisch reaktionsfähig. Ob eine Photolyse wirklich eintritt, hängt von dem Vorhandensein ausgesprochener Absorption bei der fraglichen Wellenlänge ab. Es liegt nahe, selektive Absorption als Ergebnis von Resonanzbeziehungen zwischen intramolekularen Eigenschwingungen und den Schwingungen der einfallenden Strahlung zu deuten. Hierbei ist „Resonanz" in dem Sinne gemeint, daß die den intramolekularen Elektronenverschiebungen quantenmäßig entsprechende Strahlungsfrequenz mit der Frequenz des einfallenden Lichtes übereinstimmt. Jedenfalls erklärt sich in dieser Weise ungezwungen die bereits erwähnte Beobachtung, daß kurzwelliges Licht in einer weit größeren Zahl von Fällen Photolyse bewirkt als langwelliges: seine Wirksamkeit erstreckt sich eben bis zu höheren Werten von A.

Werden verschiedene Frequenzen, ν_1 und ν_2 ($\nu_1 > \nu_2$), unter photolytischer Wirkung absorbiert, so muß augenscheinlich der von derselben Menge strahlender Energie hervorgerufene chemische Umsatz bei ν_2 größer sein als bei ν_1, d. h. die quantitative Wirksamkeit des langwelligeren Lichtes besser sein als die des kurzwelligeren. Zur zahlenmäßigen Vergleichung derartiger heterochromatischer Effekte berechnet man die „spezifische photochemische Wirkung" (φ), d. h. die Anzahl von Molen lichtempfindlicher Substanz, die von 1 cal der mit photochemischer Wirkung absorbierten Strahlungsenergie umgesetzt werden. Ist n wieder die photochemische Valenz, so gilt, wenn das Äquivalentgesetz erfüllt wird,

$$\varphi_1 = \frac{10^{10}}{0{,}945 \cdot \nu_1 \cdot n} \frac{\text{Mol}}{\text{cal}} = \frac{3{,}53 \cdot 10^{-8} \lambda_1}{n} \frac{\text{Mol}}{\text{cal}}$$

$$\text{und } \varphi_2 = \frac{10^{10}}{0{,}945 \cdot \nu_2 \cdot n} \frac{\text{Mol}}{\text{cal}} = \frac{3{,}53 \cdot 10^{-8} \lambda_2}{n} \frac{\text{Mol}}{\text{cal}} .$$

Da $\nu_1 > \nu_2$ oder $\lambda_1 < \lambda_2$ ist, folgt $\varphi_1 < \varphi_2$.

550. Prüfung der Stark-Einsteinschen Theorie. Umfangreiche Versuche zur experimentellen Prüfung des STARK-EINSTEINschen Äquivalentgesetzes sind in erster Linie von E. WARBURG[1384], ferner von W. NERNST und L. PUSCH[1385], sowie von W. NODDACK[1385a] angestellt worden. Sie dienten einerseits der Ermittelung der spezifischen photochemischen Wirkung mono-

[1384] Zusammenfassung der Ergebnisse und Literaturangaben Ztschr. f. Elektrochem. *26*, 54 (1920).

[1385] Ztschr. f. Elektrochem. *24*, 335; 336 (1918).

[1385a] Ztschr. f. Elektrochem. *27*, 359 (1921).

chromatischen Lichtes von gegebener Frequenz und ihrer Vergleichung mit dem theoretisch zu erwartenden Werte, andererseits der Prüfung der Beziehung zwischen spezifischer Wirkung und Wellenlänge beim Vorhandensein photochemisch wirksamer Absorption in verschiedenen Spektralgebieten, sowie der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Reaktionsarbeit und photolytischer Minimalfrequenz.

In fast allen bisher bearbeiteten Fällen läßt sich das Produkt der primären Lichtreaktion nicht isolieren. Es treten vielmehr Folgereaktionen ohne weitere Mitwirkung der Strahlung ein, also Dunkelreaktionen, aus deren Effekten Schlüsse auf Art und Umfang der Primärreaktionen gezogen werden müssen. Daß hierbei eine gewisse Willkür nicht zu vermeiden ist, liegt auf der Hand; man kann also nur von größerer oder kleinerer Wahrscheinlichkeit des eingeführten Reaktionsmechanismus sprechen.

Am einfachsten erscheint noch der Mechanismus der photochemischen Aktivierung von Brom, den man mit Hilfe der nachfolgenden Dunkelreaktion zwischen dem primären Produkte und gewissen organischen Stoffen verfolgen kann (Nernst und Pusch, Noddack). Die Folgereaktion, im Falle einer Mischung der Dämpfe von Brom und Hexahydrobenzol vielleicht durch die Gleichung

$$2\,Br + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}Br + HBr$$

darstellbar, vollzieht sich im wesentlichen nur während der Belichtung, erfüllt also eine für die quantitative Untersuchung derartiger Prozesse wesentliche Voraussetzung ziemlich gut.

Wird als Grundlage für die Berechnung des theoretischen Wertes der spezifischen photochemischen Wirkung (oder spezifischen „Lichtausbeute") φ_0 die Annahme eingeführt, daß 1 Quant Lichtenergie 1 Molekel Brom im Sinne der Gleichung

$$Br_2 \rightarrow 2\,Br$$

aktiviert, worauf das aktivierte Halogen durch den zugefügten „Akzeptor", (z. B. das Hexahydrobenzol) sofort verbraucht und dadurch an der Rückkehr in den ursprünglichen Zustand verhindert wird, so kommt man zu dem Ergebnis, daß bei Nernst und Pusch die beobachtete Lichtausbeute φ im Mittel um 8% höher ist als die berechnete. Der Wert des Quotienten $\frac{\varphi}{\varphi_0}$, auch „Güteverhältnis" genannt, schwankt zwischen 0,99 und 1,14. Danach würde also nicht nur die absorbierte Strahlung quantitativ photolytisch ausgenutzt werden, sondern auch darüber hinaus ein Effekt auftreten. Schon dieses Ergebnis lehrt, daß die photolytischen Prozesse nicht allgemein ganz so einfach verlaufen können, wie wir dies hier bisher angenommen haben. Die beobachtete mittlere Abweichung des Quotienten $\frac{\varphi}{\varphi_0}$ von dem zu erwartenden Werte 1 kann freilich z. T. durch den Umstand bedingt sein, daß nicht streng monochromatisches Licht verwendet wurde, sondern ein breiterer Ausschnitt des Spektrums in Grün und Blau mit dem „optischen Schwerpunkt" bei $\lambda = 476\ \mu\mu$. Bei Noddack ergab sich für Bestrahlung mit einem 90 $\mu\mu$ umfassenden Spektralstreifen vom optischen Schwerpunkt 469 $\mu\mu$ ein mittleres Güteverhältnis von 1,02 (Einzelwerte zwischen 0,89 und 1,13), also im Mittel eine bessere Bestätigung der Theorie.

Von Interesse ist die weitere Feststellung, daß sich ein Gemisch von Bromdampf und Wasserstoff bei Zimmertemperatur als praktisch unempfindlich gegen die Bestrahlung mit Sonnenlicht erwies. Diese Beobachtung erklärt sich in folgender Weise. Damit aktiviertes Brom mit Wasserstoff

unter Bildung von Bromwasserstoff reagiert, müßte die der oben angegebenen Dunkelreaktion analoge Reaktion

$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$$

eintreten. Da diese aber eine Wärmetönung von — 15000 cal besitzt, die sich hier mit der Änderung der freien Energie deckt[1386], so liegt das Reaktionsgleichgewicht sehr zu Gunsten der linken Seite, d. h. es findet praktisch keine Einwirkung des aktivierten Broms auf den Wasserstoff statt.

Weniger einfach gestaltet sich die der photolytischen Spaltung von Bromwasserstoff folgende Dunkelreaktion.

Hier wird man den durch die Aufnahme eines Quants Lichtenergie durch eine Molekel HBr hervorgerufenen Vorgang

$$HBr \rightarrow H + Br$$

als Primärreaktion ansprechen.

An ihn können sich folgende Dunkelreaktionen anschließen:

1. $H + H \rightarrow H_2 + 100000$ cal $(+ 98000$ cal$)$
2. $Br + Br \rightarrow Br_2 + 46000$ cal $(+ 42000$ cal$)$
3. $H + Br \rightarrow HBr + 85000$ cal $(+ 83000$ cal$)$
4. $H + HBr \rightarrow H_2 + Br + 15000$ cal $(+ 15000$ cal$)$
5. $Br + HBr \rightarrow Br_2 + H - 39000$ cal $(- 41000$ cal$)$.

Die beigefügten Zahlenwerte bedeuten Wärmetönung und (eingeklammert) freie Energie der Prozesse.

Wie man sieht, kommen praktisch also nur die Reaktionen 1 bis 4 in Betracht. Davon würde 3 als der Photolyse entgegenwirkende Reaktion die Lichtausbeute verschlechtern. 1 und 2 sind ohne Bedeutung für das Ergebnis. Dagegen muß 4 einen weiteren Verbrauch von Bromwasserstoff hervorrufen. Sie wird ungleich öfter eintreten als die Reaktion 1, weil bei dem großen Überschusse an noch unzersetztem Bromwasserstoff die Wasserstoffatome viel häufiger mit Bromwasserstoffmolekeln als mit ihresgleichen zusammentreffen und somit Reaktionsgelegenheit finden werden. Es ist demnach zu erwarten, daß sich der schließlich im Reaktionsgemisch vorfindende Wasserstoff ganz überwiegend nach der Folgereaktion 4 bildet. Auch die Reaktion 3 wird aus dem gleichen Grunde keine merkliche Rolle spielen können. Als vollständiges Reaktionsschema der Photolyse des Bromwasserstoffs bleibt daher praktisch übrig:

$$\text{I. } HBr \rightharpoonup H + Br$$
$$\text{II. } H + HBr \rightharpoonup H_2 + Br$$
$$\text{III. } 2\,Br \rightharpoonup Br_2.$$

Mit Rücksicht auf I und II sind für jeden Quant absorbierte Energie zwei Molekeln gespaltener Bromwasserstoff zu erwarten. Die Untersuchung (Warburg) lieferte folgendes Ergebnis:

$$\text{bei } \lambda = 207\ \mu\mu \text{ war } \varphi = 1{,}53 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{cal}} \text{ und } \frac{\varphi}{\varphi_0} = 1{,}05;$$

$$\text{bei } \lambda = 253\ \mu\mu \text{ war } \varphi = 1{,}79 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{cal}} \text{ und } \frac{\varphi}{\varphi_0} = 1{,}0.$$

Die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist also sehr gut, auch hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Lichtausbeute und Frequenz.

Im Gegensatze dazu besteht aber eine große Abweichung zwischen der theoretisch nach der Formel

[1386] Die Unterlagen dafür gibt W. Nernst in seinen „Grundlagen des neuen Wärmesatzes“ (Knapp, Halle, 1918), S. 133.

$$\lambda_{max.} = \frac{3 \cdot 10^7}{A} = \frac{3 \cdot 10^7}{83000} = 342\ \mu\mu$$

berechneten und der praktisch zwischen 254 μμ und 300 μμ gefundenen[1387] Grenze der photolytischen Wirkung nach dem Langwelligen zu. Wenn man zur Erklärung den Umstand heranziehen wollte, daß in dem fraglichen Gebiete keine Absorption mehr stattfindet[1388], so wird doch die eigentliche Schwierigkeit dadurch nicht behoben. Denn wenn die Absorption ausbleibt bei Frequenzen, die gerade der Energie des angenommenen Primärprozesses entsprechen, so steht das im Widerspruche zu den Grundlagen der photochemischen Äquivalenttheorie. Die gleiche Schwierigkeit ergibt sich übrigens auch in anderen genauer untersuchten Fällen und bildet nur einen Teil der Bedenken, die sich gegen die allgemeine Anwendbarkeit des Äquivalentgesetzes in seiner einfachsten Form erheben lassen.

Die Photolyse des Jodwasserstoffs (Warburg) bildet ein vollkommenes Seitenstück zu der des Bromwasserstoffs. In den hierfür aufzustellenden Gleichungen der Dunkelreaktionen (Bezifferung wie beim Bromwasserstoff) sind nur die folgenden abweichenden Energiewerte einzusetzen:

2. + 36000 cal (29500 cal); 3. + 69500 cal (67500 cal)
4. + 30500 cal (30500 cal); 5. — 33500 cal (— 35500 cal).

Die Lichtausbeute ergab sich folgendermaßen:

$\lambda = 207\ \mu\mu$	$\lambda = 253\ \mu\mu$	$\lambda = 282\ \mu\mu$
$\varphi = 1{,}44 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{cal}}$	$\varphi = 1{,}85 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{cal}}$	$\varphi = 2{,}08 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{cal}}$
$\frac{\varphi}{\varphi_0} = 0{,}99$	$\frac{\varphi}{\varphi_0} = 1{,}04$	$\frac{\varphi}{\varphi_0} = 1{,}05.$

Auch hier besteht ein großer Unterschied zwischen berechneter ($\lambda_{max.} = \frac{3 \cdot 10^7}{67500} = 420\ \mu\mu$) und gefundener ($\lambda_{max.}$ durch die Absorptionsgrenze bei 334 μμ gegeben) Grenze der photolytischen Wirkung.

Bei einer Reihe anderer Lichtreaktionen wurde die Lichtausbeute niedriger, zum Teil sehr viel niedriger gefunden, als sich nach dem Äquivalentgesetze berechnet.

Die Ozonbildung (Warburg), infolge der Photolyse des Sauerstoffs vermutlich nach den Reaktionen

I. $O_2 \rightarrow 2\ O$
II. $2\ O + 2\ O_2 \rightarrow 2\ O_3$

verlaufend, zeigt bei $\lambda = 207\ \mu\mu$ und nicht zu hohen Gasdrucken z. T. noch gute Übereinstimmung, im langwelligeren Ultraviolett und bei höheren Drucken aber schon sehr beträchtliche Abweichungen ($\frac{\varphi}{\varphi_0}$ sinkt bis auf 0,29).

Noch schlechter stimmen Rechnung und Beobachtung überein bei der Photolyse des Ammoniaks und bei der Zersetzung des Ozons durch $\lambda = 253\ \mu\mu$. Bei Photolysen in flüssigen Systemen (Reduktion von Nitrat zu Nitrit in wässeriger Lösung, Umwandlung von Fumarsäure in Malein-

[1387] A. Coehn und K. Stuckardt, Ztschr. f. physik. Chem. *91*, 731 (1916).
[1388] Die Absorptionsgrenze liegt nach Coehn und Stuckardt, l. c., S. 739, bei 264 μμ.

säure und umgekehrt in Lösung) fehlt schließlich überhaupt jegliche Beziehung zwischen Rechnung und Versuch (Warburg).

Für Fälle besonders mangelhafter Gültigkeit des Äquivalentgesetzes ist bezeichnend das Eintreten photolytischer Wirkung weit unterhalb der unteren Frequenzgrenze. Es hat also den Anschein, als ob hier die Molekeln nach der Aufnahme der strahlenden Energie durch unwirksame Zusammenstöße Energie verlören, andrerseits aber auch im Zustande geringeren Energieinhaltes (Aufladung mit niederen Frequenzen) Reaktionen der gleichen Art durchmachen könnten wie bei voller Beladung.

Das Gegenstück zu dieser Gruppe von Photoreaktionen bildet die Chlorknallgasreaktion. Hier ist die Lichtausbeute sehr viel höher, ja von ganz anderer Größenordnung (etwa 10^6fach), als die nach dem Äquivalentgesetz berechnete.[1389]

Diese merkwürdige Erscheinung läßt sich nun in sehr befriedigender Weise mit Hilfe der energetischen Verhältnisse bei den möglichen Folgereaktionen erklären.[1390]

Im Falle des Chlorknallgases verläuft nämlich sowohl die Reaktion

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$

als auch die Reaktion

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

mit beträchtlicher positiver Wärmetönung; erstere entwickelt 25000 cal, letztere 19000 cal. Man kann sich daher das durch die Photolyse des Chlors

$$Cl_2 \rightarrow 2\,Cl$$

eingeleitete Reaktionsschema folgendermaßen denken:

I. $Cl_2 \rightarrow 2\,Cl$
II. $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$
III. $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$
IV. wie II.
V. wie III. und so fort.

Das heißt also, daß sich an die Spaltung der Chlormolekel eine ganze Kette von Reaktionen einerseits der Chloratome, andrerseits der Wasserstoffatome anschließt, die durch den vorhandenen Überschuß an Wasserstoff- und Chlormolekeln unterhalten werden, während die Wahrscheinlichkeit, daß sich je ein Chlor- und Wasserstoffatom treffen und verbinden, sehr viel geringer ist. Erst nach rund einer Million Zusammenstößen mit Molekeln H_2 bzw. Cl_2 treffen je ein Atom Cl und H zusammen, womit die Kette ihrer Wechselreaktionen abgeschlossen ist. Diese Vorstellung von den Vorgängen bei der Lichtreaktion des Chlorknallgases gibt auch eine Erklärung für die hemmende Wirkung, welche die Gegenwart von Sauerstoff und einigen anderen Gasen im Chlorknallgas entfaltet, und damit für das Auftreten der von Bunsen und Roscoe beobachteten anfänglichen Trägheit der Reaktion. In dieser „Induktionsperiode" erfolgt die Selbstreinigung des Gases vom beigemischten Sauerstoff durch dessen Reaktion mit atomarem Wasserstoff.

Die Grenze der wirksamen Frequenzen ergibt sich aus der Spaltungsenergie des Chlors[1391] rechnerisch zu

---

[1389] M. Bodenstein, Ztschr. f. Elektrochem. *19*, 836 (1913).

[1390] W. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. *24*, 335 (1918). Eine experimentelle Bestätigung des Auftretens der Folgereaktion bringt eine Untersuchung von F. Weigert und W. Kellermann, Berl. Akad. Ber. *1922*, 263; Ztschr. f. Elektrochem. *28*, 456 (1922): Es erfolgt Fortgang der Reaktion noch während kurzer Zeit nach Aufhören der Belichtung.

[1391] H. v. Wartenberg und F. A. Henglein, Ber. d. d. Chem. Ges. *55*, 1003 (1912).

$$\lambda_{max.} = \frac{3.10^7}{58500} = 485\ \mu\mu,$$

was mit der Beobachtung der photolytischen Wirkung im Sonnenspektrum[1392] einigermaßen übereinstimmt. Schwache Wirkung ist allerdings schon von etwa 605 μμ (im Orange) an nachweisbar; ein steiler Aufstieg erfolgt aber erst bei etwa 510 μμ (im Blaugrün), um zu einem Maximum im Violett (bei etwa 410 μμ) zu führen; ein zweites, etwas schwächeres Maximum folgt noch am Anfang des Ultraviolett.

Auch Chlor ergibt bei der Photolyse seines Gemisches mit einem geeigneten Akzeptor (als solcher bewährte sich Trichlorbrommethan) durch Spektralstreifen um 410 μμ und 449 μμ befriedigende Bestätigung des Äquivalentgesetzes, falls der Akzeptor nicht erheblich durch indifferente Lösungsmittel verdünnt ist, jedoch eine deutliche und mit der Verdünnung zunehmende Verschlechterung des Güteverhältnisses, wenn indifferente fremde Stoffe zugegen sind (Noddack).

551. Bohrsche Zustände als Ergebnis des photolytischen Primäreffekts. Die beobachteten Abweichungen vom Äquivalentgesetze betreffen folgende Punkte:

1. zu kleines Güteverhältnis, insbesondere bei Photolysen in Gegenwart photochemisch indifferenter Stoffe;
2. mangelhafte Gültigkeit oder gar Ungültigkeit der Frequenzbeziehung $\varphi = \frac{K}{\nu}$ (K eine Konstante);
3. Eintritt photochemischer Reaktionen schon unterhalb der Frequenzgrenze.

Hierzu gesellt sich ein weiteres Bedenken gegen die Richtigkeit der Annahme, daß der photolytische Primäreffekt in einer Spaltungsreaktion, z. B. $Br_2 \rightarrow 2\,Br$, besteht, auf Grund der Tatsache, daß eine solche Photoaktivierung den Vorgang der Bestrahlung niemals nachweisbar überdauert.[1393]

Aus allen diesen Gründen muß es fraglich erscheinen, ob der Primäreffekt der Photolyse immer in einer tatsächlichen Trennung besteht. Auch die Annahme einer Ionisation als Primärwirkung besitzt keine Wahrscheinlichkeit[1394], zumal da auch die Ionisation allmählich abklingen, nicht aber zugleich mit der Belichtung verschwinden müßte.

Die Grundlage der vorhandenen theoretischen Schwierigkeit ist augenscheinlich unsere Unkenntnis der Bahnänderungen, welche die „Valenzelektronen" beim Zusammentritt von Atomen zu Molekeln oder allgemein beim chemischen Umsatz erfahren, und die Unsicherheit, ob beim primären photolytischen Effekt genau dieselben Änderungen in umgekehrter Richtung eintreten müssen oder ob sich nicht die Photolyse auf einem anderen Wege vollziehen kann.[1394a] Es ist insbesondere denkbar, daß die Molekeln bei der Belichtung energiereichere Zwischenzustände durchmachen, die beim Auftreffen solcher „aktivierter" Molekeln auf andere, reaktionsfähige Molekeln

---

[1392] R. Bunsen und H. Roscoe, Pogg. Ann. *108*, 267 (1859).

[1393] M. Volmer, Ztschr. f. Elektrochem. *20*, 494, Anm. 2 (1914); M. Bodenstein, ebenda *22*, 202 (1916). Über eine Ausnahme siehe jedoch Fußnote 1390.

[1394] Siehe M. Le Blanc und M. Volmer, Ztschr. f. Elektrochem. *20*, 494 (1914); dort weitere Literatur.

[1394a] Diesen Gedanken legt auch die Tatsache nahe, daß noch niemals Chemilumineszenz mit den bei der entsprechenden Photolyse wirksamen Frequenzen beobachtet wurde.

unter Mitwirkung der Stoßenergie den Umsatz im Sinne einer Folgereaktion ermöglichen.

Eine solche Annahme würde einerseits die Reaktionsfähigkeit ungenügend (mit zu kleiner Frequenz) photolytisch aufgeladener Molekeln und damit die Unterschreitung der Frequenzgrenze, sowie die sonstigen Abweichungen von der Frequenzbeziehung erklären, andrerseits die Verminderung der Lichtausbeute durch das Dazwischenkommen photolytisch wirkungsloser, aber Energie verzehrender Zusammenstöße mit Molekeln indifferenter Stoffe verständlich machen.

Derartige energiereichere Zustände photolytisch beanspruchter, aber noch nicht gespaltener Molekeln nennt man „Bohrsche Zustände". Die allgemeine Vorstellung ist dabei, daß durch die Absorption Elektronen in höherquantige Bahnen gehoben werden, über deren Lage und Energieinhalt zunächst allerdings nicht einmal Vermutungen geäußert werden können, da es sich hier um das unbekannte Elektronengebäude von Molekeln handelt.

Jedenfalls gewinnt die Theorie der Photolyse vom Standpunkte der genannten Vorstellung immer mehr Boden.[1395] Sie erklärt auch die außerordentliche Vergänglichkeit der Primäreffekte mit Hilfe der überaus kurzen Lebensdauer[1396] der Bohrschen Zustände.

Im großen und ganzen hat die Anwendung der Quantenlehre auf die photochemischen Vorgänge uns zwar einen Blick in die Tiefe des Problems ermöglicht, zugleich aber auch gezeigt, wie weit wir noch von seiner vollkommenen Lösung entfernt sind.

552. Einteilung der Lichtreaktionen in dynamische Typen. Die Reaktionskinetik photochemischer Reaktionen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen.[1396a] Dabei ist gefunden worden, daß die Konzentration der Teilnehmer an der Gesamtreaktion (Lichtreaktion + Folgereaktionen) in sehr mannigfacher Weise in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit eingeht. Bei unserer im allgemeinen noch sehr mangelhaften Kenntnis des tieferen Reaktionsmechanismus der Lichtreaktionen fehlt begreiflicherweise noch vielfach eine Erklärung für die im Einzelfalle festgestellte Reaktionsordnung in bezug auf die verschiedenen an der Reaktion beteiligten Stoffe. Daher sind denn die bisherigen Versuche, die Lichtreaktionen nach ihrer chemischen Dynamik in bestimmte Typen zu gliedern, mehr schematisch, in Anlehnung an die gewöhnliche chemische Dynamik durchgeführt, nehmen jedoch auf die in den vorigen Kapiteln kurz gekennzeichneten Besonderheiten der primären Lichtreaktionen nur ungenügend Rücksicht.

Im folgenden soll eine Einteilung auf Grund der neueren Kenntnisse versucht werden. Zu diesem Zwecke wollen wir zunächst die Frage beantworten, welche Bedeutung die Konzentration einerseits der Photolyten, andrerseits der Teilnehmer an Folgereaktionen für die gesamte Reaktions-

---

[1395] Andeutungen bei J. Stark (s. Fußnote 1382); siehe ferner E. Warburg, Ztschr. f. Elektrochem. *26*, 54 (1920); O. Stern und M. Volmer, Ztschr. f. wiss. Photogr. *19*, 275 (1920); W. Nernst, Phys. Ztschr. *21*, 602 (1920).

[1396] Größenordnung 10^{-8} Sekunden; siehe O. Stern und M. Volmer, Phys. Ztschr. *20*, 183 (1918).

[1396a] Die ersten systematischen Messungen stammen von W. C. Wittwer, Pogg. Ann. *94*, 597 (1855). Der photochemische Effekt wurde bei der Zersetzung des Chlorwassers als proportional der Lichtintensität und der Belichtungsdauer, sowie als abhängig von der Konzentration des Chlors erkannt.

geschwindigkeit haben kann. Wir nennen dabei Gesamtreaktion den ganzen Komplex von Veränderungen, die ein System durch die Bestrahlung erfährt, also die Gesamtheit von primären Lichtreaktionen und Folge-(Dunkel-) Reaktionen. Ferner beachten wir, daß die primären Produkte nur eine überaus kurze Lebensdauer haben, mithin wieder zugrundegehen, wenn sich ihnen nicht Gelegenheit zu Folgereaktionen bietet. Es soll dabei die Frage offen bleiben, ob primär eine wirkliche Photolyse eintritt oder nur eine Energiespeicherung im Photolyten, auf Grund deren der Photolyt besondere Reaktionsfähigkeit erlangt. Wir wollen also über die Natur des primären Produktes der Bestrahlung nichts Bestimmtes aussagen.

Nach allem, was wir aus früheren Kapiteln über das Wesen der photochemischen Primärreaktionen wissen, bleibt hierbei für eine eigentliche dynamische Rolle des Photolyten kein Raum. Für die Primärreaktion gilt das Äquivalentgesetz, und somit kann, wenn die wirksame Strahlung vollständig absorbiert wird, die Konzentration des Photolyten auf die in der Zeiteinheit aufgenommene strahlende Energie und damit auf den in der Zeiteinheit erzielten photochemischen Umsatz keinen Einfluß haben.[1397] Hierbei wird, wie stets bei unseren Betrachtungen, vorausgesetzt, daß der Photolyt allein die wirksame Strahlung absorbiert.

Wird die wirksame Strahlung hingegen nur unvollständig absorbiert, so hängt die Abnahme ihrer Intensität (J) nach dem Lambert-Beerschen Gesetze von der Konzentration des Photolyten ab.[1398] Es gilt mithin die Beziehung (siehe Seite 1276)

$$J = J_0 \cdot e^{-k \cdot l \cdot c} \quad ,$$

wenn l die Länge der durchstrahlten Schicht, c die Konzentration des Photolyten, k seinen Absorptionskoeffizienten, J_0 und J die Intensität der Strahlung vor und nach der Absorption bedeutet. Sei a die Anfangskonzentration des Photolyten und x der zur Zeit t photolytisch umgewandelte Anteil, so ist der primäre photolytische Effekt in der Zeiteinheit oder die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Verluste an Strahlungsintensität[1399] auf dem Strahlungswege von der Länge l und proportional dem Querschnitte (q) des zylindrisch oder prismatisch gedachten (also von parallelem Lichte ausgefüllten) Strahlungskörpers. Sein Volum ist $v = q \cdot l$ (Querschnitt mal Länge). Die Menge des Photolyten in diesem Volum v ist also zu Anfang gleich $a \cdot v$ und nach der Photolyse mit einem Konzentrationseffekt x zur Zeit t gleich $(a - x) \cdot v$. Hieraus ergibt sich die photolytische Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d(x \cdot v)}{dt} = v \cdot \frac{dx}{dt} = K \cdot (J_0 - J) \cdot q$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot \frac{q}{v} \cdot J_0 \left(1 - e^{-k \cdot l \cdot (a-x)}\right) = \frac{K}{l} \cdot J_0 \left(1 - e^{-k \cdot l \cdot (a-x)}\right) \quad .$$

K bedeutet einen Proportionalitätsfaktor, der das Verhältnis der photolytisch wirksamen zu der im ganzen absorbierten Energie angibt (Ausnutzungsverhältnis).

[1397] Diese Folgerung wird besonders klar, wenn man das elektrochemische Analogon, das Faradaysche Gesetz, zum Vergleiche heranzieht.

[1398] Es wird also (ohne Rücksicht auf vorhandene Ausnahmefälle) vorausgesetzt, daß die Absorption dem Lambert-Beerschen Gesetze folgt.

[1399] Die Strahlungsintensität ist definiert als die durch die Einheit der Fläche in der Zeiteinheit durchgehende Energie.

Nun läßt sich der Wert $e^{-k \cdot l \cdot (a-x)}$ mit Hilfe einer Reihenentwicklung[1400] in nichttranszendenter Form ausdrücken. Wir erhalten dann

$$e^{-k \cdot l \cdot (a-x)} = 1 - k \cdot l \cdot (a-x) + \frac{k^2 \cdot l^2 \cdot (a-x)^2}{2} - \frac{k^3 \cdot l^3 \cdot (a-x)^3}{6} + \ldots\ldots$$

Beschränken wir uns auf den Fall, daß k klein ist (schwach absorbierender Photolyt), so werden die Glieder, die das Quadrat und die höheren Potenzen von k als Faktor enthalten, klein gegen die beiden anderen Glieder, und wir können setzen

$$e^{-k \cdot l \cdot (a-x)} = 1 - k \cdot l \cdot (a-x).$$

Wir erhalten also schließlich

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K}{l} \cdot J_0 \cdot [1 - 1 + k \cdot l \cdot (a-x)] = K \cdot k \cdot J_0 \cdot (a-x) \ .$$

Bei konstantem Werte von J_0 schreiben wir zu Vereinfachung

$$\frac{dx}{dt} = K' \cdot (a-x)$$

und erhalten somit die bekannte Differentialgleichung für die Geschwindigkeit unimolekularer Reaktionen, welche integriert die Beziehung

$$K' = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

liefert. Das bedeutet aber, daß unter den eingeführten Voraussetzungen der Photolyt nach dem Gesetze der Reaktionen erster Ordnung verschwindet.

Je nach dem Werte des Absorptionskoeffizienten k wird das unimolekulare Reaktionsschema reiner oder weniger rein ausgeprägt sein.

Nimmt k insbesondere sehr große Werte an, d. h. haben wir den Fall (praktisch) vollständiger Absorption, so wird das Glied $e^{-k \cdot l \cdot (a-x)}$ sehr klein und kann neben 1 vernachlässigt werden. In diesem Falle gilt also

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K}{l} \cdot J_0 \text{ oder } \frac{d(x \cdot v)}{dt} = K \cdot q \cdot J_0$$

$$\text{und} \quad x = \frac{K}{l} \cdot J_0 \cdot t; \qquad x \cdot v = K \cdot q \cdot J_0 \cdot t.$$

Das bedeutet, daß hier der photolytische Effekt proportional der Lichtintensität und der Belichtungszeit ist, aber unabhängig von der Konzentration des Photolyten, wie oben bereits auseinandergesetzt wurde.

Die Bedeutung der Mitwirkung von Folgereaktionen im Schema der photolytischen Gesamtreaktion erhellt aus der Tatsache, daß die Primärprodukte sehr kurzlebig sind und in den Ausgangszustand zurückfallen, wenn ihnen keine Gelegenheit zum Eingehen von Folgereaktionen geboten wird oder wenn nicht besondere Umstände ihr Verbleiben im Endzustande ermöglichen. Die Primärprodukte können dabei Folgereaktionen für sich allein (interne Folgereaktionen) durchmachen oder mit dem unveränderten

---

[1400] Hierzu dient die Mac Laurinsche Reihe: $f(y) = f(0) + \frac{y}{1} \cdot f'(0) + \frac{y^2}{1 \cdot 2} \cdot f''(0) + \frac{y^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \cdot f'''(0) \ldots$, die in unserem Falle lautet:

$$f(y) = e^{-y} = e^{-0} + \frac{y}{1}(-e^{-0}) + \frac{y^2}{1 \cdot 2} \cdot e^{-0} + \frac{y^3}{1 \cdot 2 \cdot 3}(-e^{-0}) \ldots = 1 - \frac{y}{2} + \frac{y^2}{1 \cdot 2} - \frac{y^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \cdots$$

$$\left(\frac{d(e^{-y})}{dy} = \frac{d\frac{1}{e^y}}{dy} = -e^{-y}; \ \frac{d^2(e^{-y})}{dy^2} = +e^{-y} \text{ usw.}; \ e^{-0} = 1 \right).$$

Photolyten reagieren oder endlich mit fremden Stoffen in Reaktion treten. In allen diesen Fällen ist die Möglichkeit gegeben, daß nebenher ein gewisser Bruchteil des Primärproduktes ohne Folgereaktion den Ausgangszustand wieder annimmt („photolytisches Reststromphänomen").

Die Geschwindigkeit der „internen" Folgereaktionen wird mitbestimmend für den photolytischen Effekt sein, weil die Primärprodukte durch diese Folgereaktionen mehr oder weniger an der ungenutzten Rückverwandlung gehindert werden. Irgendein Einfluß der Konzentration des Photolyten ist dabei aber nicht zu erwarten. Die Geschwindigkeit der photolytischen Gesamtreaktion hängt von den Geschwindigkeiten der Rückverwandlung und der internen Folgereaktionen ab. Ein Einfluß der Strahlungsintensität auf dieses Verhältnis könnte dann in Erscheinung treten, wenn Rückverwandlung und Folgereaktionen in verschiedener Weise von der momentanen Konzentration der Primärprodukte abhängen (also bei verschiedenen Reaktionsordnungen). Eine erhebliche Bedeutung ist der Temperatur beizumessen.

Bei Folgereaktionen, an denen entweder der unveränderte Photolyt oder Fremdstoffe beteiligt sind, ist im wesentlichen nur dann ein Einfluß auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion zu erwarten, wenn die Folgereaktion der langsamste der sich abspielenden Vorgänge ist und somit das Tempo der Gesamtreaktion bestimmt.[1401] Im Falle einer langsamen Folgereaktion (mit Verzögerung) wird das Tempo der Gesamtreaktion von der Konzentration der an der Folgereaktion beteiligten Stoffe abhängen, und zwar nach den für gewöhnliche Dunkelreaktionen geltenden Gesetzmäßigkeiten. Ob mit der Strahlungsintensität die Ausbeute in gleichem oder abweichendem Verhältnis steigt, hängt wieder von der Art der rückläufigen Primärreaktion und der Folgereaktion und dem sich daraus ergebenden Einfluß der momentanen Konzentration aller Reaktionsteilnehmer ab.

Spielt sich andrerseits die Folgereaktion ohne Verzögerung ab, dann ist auch kein Einfluß der Konzentration zu erwarten, außer dem Einfluß der Konzentration des Photolyten im Falle unvollständiger Absorption. Für den Einfluß der Strahlungsintensität gilt das bei der vorigen Gruppe Gesagte.

Es herrscht also eine große Mannigfaltigkeit der möglichen Fälle selbst unter den einfachsten Voraussetzungen. Charakteristisch für die Lichtreaktionen ist das Herausfallen der Konzentration des Photolyten aus den Gleichungen für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion oder mit

[1401] Hierbei ist folgende Überlegung anzuwenden. Die Konzentration, bis zu der sich das Primärprodukt während der Bestrahlung anhäufen kann, hängt von der Konzentration des Photolyten, der Intensität der Strahlung und der Geschwindigkeit der Rückverwandlung ab. Trifft nun das Primärprodukt auf Stoffe, mit denen es eine Folgereaktion eingehen kann, so wird das weitere Schicksal des Primärproduktes davon abhängen, ob während seiner Lebensdauer ein erfolgreicher Zusammenstoß stattfindet. Ist praktisch jeder Zusammenstoß erfolgreich, so wird die Konzentration des zweiten Stoffes in gewissen Grenzen ohne Einfluß auf den Gesamteffekt sein. Ist dagegen nur ein gewisser Bruchteil der Zusammenstöße erfolgreich, so wird sich nebenher immer noch ein Teil des Primärproduktes zurückverwandeln. Dieser Teil wird aber um so kleiner, der Gesamteffekt also um so größer sein, je mehr Zusammenstöße überhaupt erfolgen, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration des zweiten Stoffes ab. In diesem Sinne ist der Begriff der Folgereaktion ohne Verzögerung und mit Verzögerung zu verstehen.

Daß Folgereaktionen ohne Verzögerung vorkommen, bei denen das Primärprodukt quantitativ ausgenutzt wird, ergibt sich aus der Bestätigung des Äquivalentgesetzes im Falle der Reaktion zwischen Brom und organischen Verbindungen usw. Es ist zu erwarten, daß auch bei den Folgereaktionen ohne Verzögerung die Konzentration des zweiten Stoffes Einfluß gewinnt, wenn eine gewisse Konzentrationsgrenze unterschritten wird. Denn dann hängt die Wahrscheinlichkeit, daß das Primärprodukt während seiner Lebensdauer überhaupt einen Zusammenstoß erleidet, von der Konzentration des zweiten Stoffes ab.

anderen Worten die Erniedrigung der Reaktionsordnung um eine Einheit, wenn die wirksame Strahlung praktisch vollkommen absorbiert wird. Verlaufen außerdem noch die Folgereaktionen ohne Verzögerung, so zeigt sich überhaupt kein Einfluß irgendeiner Konzentration auf die Gesamtgeschwindigkeit, oder die Gesamtreaktion ist nullter Ordnung und bildet ein Analogon zu den elektrolytischen Vorgängen. Bei mittelstarker Absorption durch den Photolyten können „gemischte" Reaktionsordnungen auftreten.

Wir betrachten nun eine Auswahl von Beispielen aus dem überaus reichhaltigen Beobachtungsmaterial, um sie zu einer auf die vorstehenden Überlegungen gegründeten Einteilung zu benutzen.

I. Nur ein Photolyt.

1. Die Primärprodukte reagieren für sich allein (interne Folgereaktionen).

a) Rückläufige Folgereaktion.

Beispiel: Aktivierung von Chlor oder Brom in reinem Zustande. Die Aktivität endet mit der Belichtung.

$$Cl_2 \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} Cl_2 \text{ aktiv } (Cl + Cl?).$$

b) Rechtläufige Folgereaktion.

Beispiel: Photolyse des Jodwasserstoffs.[1402]

$$\text{Primärreaktion: } HJ \rightarrow H + J$$
$$\text{Folgereaktionen: } 2\,H \rightarrow H_2$$
$$2\,J \rightarrow J_2.$$

Die Reaktion verläuft für den Photolyten unimolekular, da die Absorption sehr schwach ist. Es zeigt sich hier ein grundsätzlicher Unterschied der Lichtreaktionen von den Dunkelreaktionen; denn die gleiche Zersetzung verläuft bei Ausschluß der wirksamen Strahlung bimolekular, d. h. nach der Gleichung[1403]

$$2\,HJ \rightarrow H_2 + J_2.$$

Bei vollkommener Absorption würde die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Photolyten unabhängig werden (Reaktion nullter Ordnung).

Die Photolyse des Jodwasserstoffs ist endoenergetisch (arbeitspeichernd).

2. Die Primärprodukte gehen Folgereaktionen mit anderen Stoffen ein.

a) Folgereaktionen mit dem Photolyten selbst.

Beispiel: Photolyse des Ozons.[1404]

Während sich aus Sauerstoff bei der Bestrahlung mit Licht etwa zwischen $\lambda = 135\ \mu\mu$ bis $\lambda = 195\ \mu\mu$ Ozon bildet, wird dieses durch die Wellenlängen $\lambda = 214\ \mu\mu$ bis $\lambda = 260\ \mu\mu$ wieder zersetzt. Das Absorptionsmaximum liegt bei $\lambda = 257\ \mu\mu$ (nach anderen Quellen bei $\lambda = 250\ \mu\mu$).

Wegen der Absorptionsverhältnisse des Ultraviolett beim Durchgange durch transparente Medien ist die Ausschaltung des langwelligeren Ultraviolett, also die Bestrahlung von Sauerstoff nur mit den Ozon erzeugenden Frequenzen bisher nicht gelungen.

[1402] M. Bodenstein, Ztschr. f. physik. Chem. *22*, 23 (1897). Siehe auch oben S. 1332.
[1403] M. Bodenstein, Ztschr. f. physik. Chem. *13*, 56 (1894); *22*, 1 (1897).
[1404] F. Weigert, Ztschr. f. physik. Chem. *80*, 78 (1912). Dort weitere Literatur.

Daher ist nichts Sicheres über die Kinetik der Photolyse des Sauerstoffs bekannt.

Dagegen läßt sich das Ozon zersetzende langwelligere Ultraviolett sehr wohl von der das Ozon bildenden kurzwelligeren Strahlung befreien. Die Photolyse des Ozons verläuft bei schwacher Absorption bimolekular, bei starker (praktisch vollständiger) unimolekular. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß von den beiden in Frage kommenden Reaktionen

Primärreaktion: $O_3 \rightarrow O_3$ aktiviert

Folgereaktion: O_3 aktiviert $+ O_3 \rightarrow 3\,O_2$

die zweite sich mit Verzögerung abspielt. Deshalb ist die Konzentration des Photolyten von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, auch wenn die wirksame Strahlung vollständig absorbiert wird.

Eine einheitliche Gesamtreaktion, in der eine ohne Verzögerung verlaufende Folgereaktion mit dem Photolyten enthalten ist, also bei vollständiger Absorption die Konzentration des Photolyten keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, ist nicht bekannt. Jedoch werden wir weiter unten bei einem anderen Reaktionstypus Andeutungen derartiger Verhältnisse kennen lernen.

Die photochemische Ozonzersetzung hat eine exoenergetische Gesamtbilanz, sie ist ein arbeitleistender Prozeß.

b) Folgereaktionen mit fremden Stoffen.

α) Folgereaktionen ohne Verzögerung.

Beispiel: Dieser Reaktionstypus scheint selten zu sein. Als einziger genauer untersuchter Fall kommt die Einwirkung von photolytisch aktiviertem Chlor auf Ozon in Betracht.[1405] Die Reaktion wird durch Violett und langwelliges Ultraviolett hervorgerufen und besteht in einem Zerfall des Ozons unter Mitwirkung des bestrahlten Chlors; die photolytische Zersetzung des Ozons selbst kommt dabei im wesentlichen nicht in Frage. Genaueres über die Art der Einwirkung ist nicht bekannt. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration des Photolyten (Chlor) ab, wenn die Absorption unvollkommen ist, hingegen nicht von der Konzentration des Ozons. Äußerlich betrachtet, bietet sich das Bild einer Verschiebung der Empfindlichkeit des Ozons gegen die photolysierende Strahlung in das langwelligere Gebiet hinein dar: „Sensibilisation". Ein weiteres Beispiel findet sich als Teilreaktion einer komplizierteren Gesamtreaktion in einem weiter unten zu behandelnden Falle (siehe γ).

β) Folgereaktionen mit Verzögerung.

Beispiele: Zu diesem Reaktionstypus gehört die Mehrzahl der in diese Hauptgruppe fallenden Reaktionen. Gemeinsames Merkmal ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Fremdstoffes. Ob diejenige des Photolyten von Einfluß ist, hängt wieder, wie allgemein, von dem Betrage der Absorption der wirksamen Strahlung ab.

[1405] F. Weigert, Ztschr. f. Elektrochem. *14*, 591 (1908); Ztschr. f. physik. Chem. *80*, 103 (1912).

αα) Reaktion zwischen Brom und Toluol usw.[1406]
Die Geschwindigkeit ist bei vollkommener Absorption unabhängig von der Bromkonzentration, dagegen abhängig von der des Toluols. Das Brom ist Photolyt, das Toluol Akzeptor. Auch Derivate (Homologe und dergleichen) des Toluols können verwendet werden. Bei praktisch konstanter Toluolkonzentration erscheint die Reaktion von nullter Ordnung, d. h. ihre Geschwindigkeit ist nur durch die Intensität der (im sichtbaren Gebiete liegenden) wirksamen Strahlung bedingt.

ββ) Einwirkung von Chromsäure und Chromsäuresalzen auf verschiedene organische Stoffe, z. B. Alkohole.[1407] Die durch violettes und blaues Licht aktivierten Chromverbindungen wirken energisch oxydierend. Die Konzentration des Reduktionsmittels ist für die Reaktionsgeschwindigkeit mitbestimmend. Da es sich um Versuche in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (gewöhnlich Wasser) handelt, so kann auch der unter δ) zu behandelnde Gesichtspunkt hier in Frage kommen.

γγ) Einen ähnlichen Fall scheint die Edersche Lösung[1408] zu bieten. Es handelt sich hier um die Bruttoreaktion

$$2\,HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow 2\,HgCl + 2\,NH_4Cl + 2\,CO_2$$
$$\text{oder } 2\,Hg^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' \rightarrow Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,CO_2,$$

also um die Ausfällung von Kalomel aus einem Gemisch von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat in wässeriger Lösung durch die Einwirkung des Lichtes. Ganz reine Reagentien absorbieren wesentlich im Ultraviolett, ein wenig allerdings auch im Sichtbaren. Photolyt scheint das Merkurisalz zu sein, das durch die Belichtung eine Verstärkung seiner Oxydationskraft erfährt. Diese befähigt es alsdann zur Oxydation des Oxalats. Bei diesem schwach absorbierenden System zeigen die Konzentrationen beider Reaktionsteilnehmer einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Edersche Lösung dient als Hilfsmittel zur Aktinometrie (Bestimmung des ausgeschiedenen Kalomels). Der Ausscheidung des letzteren geht in frischen Lösungen eine Art Induktionsperiode voraus, innerhalb deren die zur Sättigung der Lösung mit Kalomel nötigen Mengen dieses Salzes gebildet werden. Bei der Berechnung der Aktinometerwirkung ist natürlich auf die Konzentration der Lösung an den unveränderten Reagentien Rücksicht zu nehmen. Im übrigen ist die Reaktionsgeschwindigkeit von einer ganzen Reihe sonstiger Umstände, insbesondere von der Gegenwart verschiedener Säuren und Salze abhängig, was wesentliche Verwicklungen bedingt.[1409]

[1406] L. Bruner und S. Czarnecki, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau *1910*, [A] 516; Chem. Centr. *1911*, I, 723.
[1407] J. Plotnikow, Ztschr. f. wiss. Photogr. *19*, 40 (1919).
[1408] J. M. Eder, Wien. Akad. Ber. *53*, II, 636 (1879); Ztschr. f. wiss. Photogr. *14*, 172 (1914).
[1409] M. Roloff, Ztschr. f. physik. Chem. *13*, 327 (1894).

γ) Sonderfall der Kettenreaktionen.

Wie bereits oben (S. 1333) angegeben, ist die Wirkung strahlender Energie auf die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Chlorknallgas ungeheuer viel größer, als nach dem Äquivalentgesetze zu erwarten wäre. Zur Erklärung dieser Erscheinung dient die Annahme von „Kettenreaktionen", in denen die Einwirkung von H auf Cl_2 und von Cl auf H_2 die entscheidende Rolle spielt.

Nun hat sich gezeigt[1410], daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion dem Quadrate der Konzentration des Chlors proportional, dagegen von der des Wasserstoffs unabhängig ist, wenn diese nicht unter $^1/_4$ der Chlorkonzentration sinkt. Bei kleineren Werten ist auch die Wasserstoffkonzentration von Einfluß. Diese zunächst wenig verständlichen Beobachtungen lassen sich vielleicht folgendermaßen deuten.

Die Konzentration des Photolyten (also des Chlors) muß zunächst mit der ersten Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung eingehen, wenn die Absorption schwach ist. Diese Voraussetzung war bei den hier angezogenen Versuchen erfüllt: es wurden nur 5% der wirksamen Strahlung absorbiert. Wenn nun beide Zweige der den Umsatz fördernden Kettenreaktion ohne Verzögerung verliefen, könnte darüber hinaus kein Konzentrationseinfluß bei einer der beiden Komponenten vorhanden sein. Für die Reaktion zwischen Cl und H_2 scheint in der Tat keine Verzögerung im Sinne der in Fußnote 1401 gegebenen Überlegungen einzutreten, d. h. jeder Zusammenstoß eines Atoms Cl mit einer Molekel H_2 führt zur Reaktion. Da die Zahl der Zusammenstöße bei mittleren Konzentrationsverhältnissen unter gewöhnlichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur für das einzelne Atom Cl nach der kinetischen Gastheorie von der Größenordnung $10^8 \div 10^9$ in der Sekunde ist, so kommt jedes Atom Cl (oder jedes sonstige Primärprodukt im Sinne der Theorie der Bohrschen Zustände) während seiner kurzen Lebensdauer (etwa 10^{-8} sec) zur Reaktion mit einer Molekel H_2. Nimmt dagegen die Konzentration des Wasserstoffs erheblich ab, so wird nicht mehr jedes Atom Cl in Reaktion treten, dieser Zweig der Kettenreaktion also verkürzt werden.

Andrerseits könnte die Reaktion zwischen H und Cl_2 mit einer gewissen Verzögerung behaftet sein, da sie nur 19000 cal liefert gegen 25000 cal bei der Reaktion zwischen Cl und H_2. Trifft das aber zu, dann muß die Konzentration des Chlors von Einfluß auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion sein und damit ein zweites Mal in die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion eingreifen. Denn der Gesamtumsatz rührt im wesentlichen von der Kettenreaktion her und ist darum von deren Effekt abhängig. So würde sich erklären, daß die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrate der Chlorkonzentration proportional gefunden wurde.

[1410] M. Bodenstein und W. Dux, Ztschr. f. physik. Chem. *85*, 297 (1913); M. Bodenstein, ebenda S. 346.

Es bleibt abzuwarten, ob die hier erörterte Reaktionsordnung auf derartige Kettenreaktionen beschränkt ist. In einem Falle, in dem die gleiche Reaktionsordnung bei Ausschluß der Möglichkeit einer Kettenreaktion erfüllt zu sein schien[1411], hat die genauere Prüfung abweichende Ergebnisse geliefert und das Eingehen der Photolytenkonzentration mit der ersten Potenz in die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit erwiesen.[1412]

δ) Einfluß der Gegenwart indifferenter Stoffe.

Im Kapitel 551 ist bereits erwähnt worden, daß die Lichtausbeute durch Zusammenstöße der Molekeln des Primärproduktes mit indifferenten Molekeln vermindert werden muß. In der Tat haben die Versuche von W. Noddack[1413] gezeigt, daß die Lichtausbeute bei der Reaktion zwischen Chlor und Trichlorbrommethan sinkt, wenn der letztgenannte Stoff (der Akzeptor) mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt wird. Im Prinzip kommt diese Erscheinung auf dasselbe hinaus, wie die dynamische Wirkung einer Konzentrationsabnahme des Akzeptors ohne Hinzukommen indifferenter Stoffe, mit dem Unterschiede, daß die Zusammenstöße des Primärproduktes mit Akzeptormolekeln nicht nur seltener, sondern auch energieärmer werden. Eine genaue Prüfung, etwa an gasförmigen Systemen, in denen man leicht die Verdünnung unabhängig von dem Hinzukommen fremder Stoffe variieren kann, wäre von grundsätzlichem Interesse.

3. Reaktionen zwischen mehreren Fremdstoffen mit katalytischer Beschleunigung durch ein photolytisches Primärprodukt (Lichtkatalysen).

Diese Gruppe ist nur in solchen Beispielen bekannt, bei denen die Konzentration der Fremdstoffe von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, d. h. die Reaktion der Fremdstoffe als verzögerter Vorgang das Tempo der Gesamtreaktion angibt.

Als ein solcher Fall ist die Beschleunigung der Reaktion in der Ederschen Lösung durch Eisensalze zu nennen.[1414] Das Eisensalz übt eine Übertragungskatalyse aus, indem es als eigentlicher Photolyt auftritt, im Zustande der Photoaktivität mit dem Oxalation reagiert (Oxydationswirkung) und dann auf das Merkuriion reduzierend wirkt, worauf der Kreislauf geschlossen ist und bei Bestrahlung erneut beginnen kann. Hierbei ist das Produkt der Einwirkung von aktiviertem Ferrisalz auf das Oxalat ziemlich haltbar, so daß die zweite Phase der Gesamtreaktion auch nach dem Aufhören der Belichtung vor sich gehen kann. Die Absorption ist für gewöhnlich unvollständig, die Konzentration des katalysierenden Photolyten mithin von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Das Gebiet der Absorption liegt im Sichtbaren. Die Reaktion erweckt also den Anschein, als handele es sich um die eigentliche Grundreaktion der Ederschen Lösung, nur mit einer Verschiebung der Lichtempfindlichkeit nach

1411 A. Slator, Ztschr. f. phys. Chem. *45*, 513 (1903).
1412 E. Goldberg, Ztschr. f. wiss. Photogr. *4*, 61 (1906).
1413 Ztschr. f. Elektrochem. *27*, 359 (1921).
1414 Ch. Winther, Ztschr. f. wiss. Photogr. *7*, 409 (1909); *8*, 197 (1910).

der Richtung der längeren Wellen. Man spricht daher auch von „Sensibilisation" der Ederschen Lösung durch einen Zusatz von Eisensalz. In Wirklichkeit handelt es sich aber um eine ganz neue Reaktion, bei der die photolytische Beanspruchung des Merkurisalzes im Gebiete seiner Hauptabsorption kaum mehr eine Rolle spielen dürfte.[1415]

In naher Beziehung zu diesem Falle steht auch die Lichtempfindlichkeit des Ferrioxalats und anderer Salze des Ferriions mit organischen Anionen, wie z. B. des Ferricitrats. Die hier eintretenden Lichtwirkungen sind anhaltend und werden technisch verwendet, indem man das entstandene Ferrosalz durch einen geeigneten Entwicklungsprozeß (z. B. durch Zusammenbringen mit Ferricyankalium) sichtbar macht oder umgekehrt Farbreaktionen hervorruft, die nur das unveränderte Ferrisalz gibt (photographische Kopierprozesse der Blaupausverfahren).

4. Reaktionen unter Mitwirkung eines photogenen Katalysators, der bei der Dunkelreaktion wieder verschwindet.

Es handelt sich hier um Vorgänge, bei denen sich durch Folgereaktionen des Primärproduktes ein Stoff bildet, der eine weitere Dunkelreaktion katalysiert. Da dieser photogene Katalysator aber bei der Dunkelreaktion selbst aufgezehrt wird, so verläuft die Gesamtreaktion in katalysierter Form nur während der Belichtung und noch kurze Zeit hinterher, kommt dann aber zum Stillstande.

Als Beispiel ist die durch Jodwasserstoff im Lichte beschleunigte Oxydation der phosphorigen Säure durch Sauerstoff zu Phosphorsäure bekannt.[1416]

Der Mechanismus der Gesamtreaktion ist der folgende. Jodwasserstoff für sich allein reagiert in wässeriger Lösung mit Sauerstoff im Dunkeln und bei Zimmertemperatur nur sehr langsam im Sinne der Gleichung

$$4\,HJ + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,J_2.$$

Hierbei geht die Konzentration des Jodwasserstoffs mit einer gebrochenen Potenz ($^2/_3$), die des Sauerstoffs mit der ersten Potenz in die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit ein, ein Zeichen dafür, daß die obige Bruttogleichung jedenfalls nicht den eigentlichen Reaktionsverlauf darstellt. Diese Reaktion wird durch Belichtung sehr stark beschleunigt, und zwar, obwohl alle für die primäre Photolyse in Betracht kommenden Stoffe (J', HJ, O_2) farblos sind, merkwürdigerweise praktisch ausschließlich durch blaues Licht. Der Reaktionsmechanismus bleibt dabei unverändert; es wächst nur die Geschwindigkeitskonstante mit der Lichtintensität. Trotz eingehender Untersuchung[1417] beider Reaktionen, der Dunkelreaktion und der Licht-

[1415] Jedoch wird eine ähnliche Sensibilisierung hier wie in gewissen anderen Fällen durch Zusatz bestimmter Farbstoffe, wie Fluoreszein, Eosin u. a., bewirkt (O. Gros, Ztschr. f. physik. Chem. *37*, 177 [1901]; Ch. Winther, Ztschr. f. wiss. Photogr. *13*, 89 [1914]). Diese Erscheinung kann nur auf einer photolytischen Veränderung des Farbstoffs beruhen. In welcher Weise diese in den Grundmechanismus der Ederschen Reaktion eingreift, läßt sich noch nicht übersehen. Es ist immerhin möglich, daß in diesem Falle die Lichtempfindlichkeit des Farbstoffs und die allerdings sehr geringe Empfindlichkeit der reinen Ederschen Lösung im Sichtbaren zusammenwirken, und ähnlich kann es auch bei der Katalyse durch Eisensalze sein, so daß diese Reaktion dann in die II. Hauptgruppe gehören würde (s. Seite 1346).

[1416] R. Luther und J. Plotnikow, Ztschr. f. physik. Chem. *61*, 539 (1908).

[1417] J. Plotnikow, Ztschr. f. physik. Chem. *58*, 214 (1907); *64*, 215 (1908).

reaktion, muß die Frage nach dem inneren Mechanismus als noch nicht genügend geklärt bezeichnet werden. Der sichtbare Effekt besteht jedenfalls darin, daß sich die Lösung durch Jodausscheidung gelb färbt; da aber das gelöste Jod die wirksame Strahlung stark absorbiert, so kommt die Reaktion nach einiger Zeit zum Stillstande.

Fügt man nun dem Gemisch phosphorige Säure zu, so reagiert diese in einer durch Licht nicht beeinflußbaren Dunkelreaktion[1418] nach der Gleichung

$$J_2 + H_3PO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2\,HJ$$

ziemlich rasch mit dem Jod, so daß sich die Lösung allmählich wieder entfärbt und die unterbrochene Photolyse ihren Fortgang nehmen kann. Die Entstehung des Jods durch Photolyse und sein Verbrauch durch die Reaktion mit der phosphorigen Säure treten derartig in Wechselwirkung zueinander, daß sich während der Belichtung ein stationärer Zustand ausbildet, bei dem in einer bestimmten Zeit ebensoviel Jod entsteht wie verschwindet.

Dieser Zustand täuscht ein Gleichgewicht vor, während in Wirklichkeit letzten Endes der durch Jodwasserstoff und Licht katalytisch beschleunigte Vorgang der Oxydation von phosphoriger Säure durch Sauerstoff abläuft. So wird die selbst gegen Licht unempfindliche Oxydation der phosphorigen Säure durch das Hinzukommen einer lichtempfindlichen Übertragungskatalyse zu einer lichtempfindlichen Bruttoreaktion, bei der nur phosphorige Säure und Sauerstoff endgültig verbraucht werden.

Wenn die Konzentrationen der phosphorigen Säure und des Jodwasserstoffs genügend groß und damit praktisch konstant sind, hängt die im stationären Zustande vorhandene Jodkonzentration von der Anfangskonzentration des Sauerstoffs und der Lichtintensität, wenn man aber auch die Sauerstoffkonzentration konstant hält, nur von der Lichtintensität ab.

Für die mit variablen Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer verlaufende Gesamtreaktion ergibt sich die — wegen mathematischen Schwierigkeiten allerdings nicht geprüfte — Folgerung, daß die Konzentration des Jodwasserstoffs mit der Potenz $^2/_3$, die des Sauerstoffs und die der phosphorigen Säure mit der ersten Potenz in die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit eingehen.

Welcher Art die photolytische Primärreaktion ist, läßt sich nicht mit Sicherheit abgeben. Durch irgendeine Folgereaktion entsteht jedenfalls Jod, und in diesem haben wir den in einer Dunkelreaktion wirksamen, beim Aussetzen der Lichtwirkung verschwindenden Übertragungskatalysator bei der Oxydation der phosphorigen Säure zu sehen.

5. Reaktionen mit dunkelbeständigem photogenem Katalysator. Beispiel: Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart eines Gemisches von Ferro- und Ferricyanid.[1419]

Wasserstoffperoxyd ist in wässeriger Lösung gegen die sichtbare Strahlung unempfindlich; sein Absorptionsgebiet liegt im Ultraviolett. Fügt man ihm Ferrocyankalium oder besser noch ein Gemisch von Ferro- und Ferricyankalium in geringer Konzentration zu, so erfolgt

[1418] W. Federlin, Ztschr. f. physik. Chem. *41*, 565 (1902).
[1419] W. Kistiakowsky, Ztschr. f. physik. Chem. *35*, 431 (1900).

allerdings schon im Dunkeln eine langsame Zersetzung. Bei Belichtung steigert sich die Geschwindigkeit jedoch außerordentlich. Sie erreicht bei Bestrahlung mit intensivem Lichte (Sonnen- oder Bogenlicht) schon nach einer Minute einen praktisch konstanten Wert und bleibt auch beim Verdunkeln nunmehr unverändert. Das Wasserstoffperoxyd zerfällt dabei nach einer Reaktion erster Ordnung. Über das wirksame Spektralgebiet ist Näheres nichts bekannt, ebensowenig über die Art des photogenen Dunkelkatalysators. Soweit sich aus dem ziemlich dürftigen Versuchsmaterial ersehen läßt, scheint die erreichte Maximalgeschwindigkeit auch von der Konzentration der den Katalysator erzeugenden Zusätze abzuhängen.

Es sei noch bemerkt, daß es äußerlich ähnliche Fälle gibt, in denen jedoch eine fortlaufende Lichtreaktion neben der durch den photogenen Dunkelkatalysator bedingten Reaktion einhergeht. In diesen Fällen setzt sich die Reaktion auch nach dem Verdunkeln noch fort, jedoch mit verminderter Geschwindigkeit. Das unbelichtete System reagiert auch hier praktisch überhaupt nicht oder doch nur sehr langsam.

II. Mehrere Photolyte.

1. Die Primärprodukte reagieren unter sich (oder mit den Photolyten): Sensibilisation. Man sollte annehmen, daß sich bei einem System, das mehr als einen Photolyten enthält, das Ergebnis der Lichtwirkung danach richtet, welche der vorhandenen Photolyten die Wellenlängen, auf die sie photolytisch reagieren, in der einfallenden Strahlung vorfinden, d. h. es dürfte jeder der vorhandenen Photolyte nur auf das ihm eigentümliche Spektralgebiet ansprechen. Nun hat sich aber die bemerkenswerte Erscheinung gezeigt, daß Photolyte sich auch gegenseitig beeinflussen können, daß also z. B. ein gegen längere Wellen empfindlicher Photolyt durch seine eigene Absorption auch die Photolyse eines anderen, an sich auf kürzere Wellen abgestimmten Photolyten ermöglicht. Solange der durch die neueren Anschauungen über photolytische Prozesse gewonnene Einblick in die Wirkung subkritischer Frequenzen auf Photolyte (s. Seite 1334) noch nicht bestand, sprach man von einer Verschiebung der Lichtempfindlichkeit nach dem langwelligeren Gebiete des Spektrums unter dem Einflusse der selektiven Absorption gewisser Zusätze und nannte dieses Phänomen optische Sensibilisation im Gegensatze zu der chemischen Sensibilisation, die auf dem Hinzutreten neuer photochemischer Vorgänge, wie z. B. im Falle der Sensibilisierung der Ederschen Lösung durch Eisensalze, beruht.[1120] Heute muß man auch die optische Sensibilisation zu den photochemischen Vorgängen rechnen und wird sich den Hergang so denken, daß ein nicht mit voller Grenzfrequenz angeregter Photolyt durch das Zusammentreffen mit einem anderen (entweder voll oder ebenfalls nur unvollständig beanspruchten) Photolyten zur photolytischen Reaktion befähigt wird.

In dieser Weise dürfte die Sensibilisation des Chlorsilbers und Bromsilbers durch lichtempfindliche Farbstoffe[1120a] zustande-

[1120] Unter chemischer Sensibilisation wird aber auch die Wirkung von „Akzeptoren" auf den Primärprozeß verstanden (s. Kapitel 554).

[1120a] H. W. Vogel, Pogg. Ann. *150*, 453 (1873); *153*, 218 (1874).

kommen. Während sich die zersetzende Wirkung des Lichtes (photographischer Primärprozeß) beim reinen Chlorsilber aus dem Ultraviolett praktisch nur bis ins Blau erstreckt (Maximum der Wirkung im Ultraviolett[1421]), beim reinen Bromsilber praktisch bis ins Grün und Gelb (Maximum der Empfindlichkeit je nach der Trägersubstanz der photographischen Platte im Indigo oder im Hellblau)[1421a], kann man beide Salze durch Beigabe von lichtempfindlichen Farbstoffen[1421b] auch für das langwelligere Gebiet des Spektrums empfindlich machen. Die Stelle bevorzugter Empfindlichkeit richtet sich nach derjenigen des verwendeten Farbstoffes. Da die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe mit ihrer Empfindlichkeit gegen Oxydation zusammenhängt[1422], liegt es nahe, diese Wirkung mit der Reduktion der Silbersalze im Lichte in Zusammenhang zu bringen. Diese ist im langwelligen Spektralgebiet zwar ebenfalls nachweisbar, aber relativ überaus gering. Daß sie durch das Hinzutreten eines photolytisch aktivierten Akzeptors verstärkt wird, erscheint durchaus einleuchtend, ebenso, daß diese Verstärkung sich auf dasjenige Spektralgebiet beschränkt, in dem der Farbstoff seine Aktivierung erfährt.

2. Der zweite Photolyt ist eines der photochemischen Reaktionsprodukte: Lichtgleichgewichte.

Bei der Photolyse des Sauerstoffs entsteht Ozon. Während nun das kurzwelligere Ultraviolett die Ozonisierung hervorruft, verursacht das von Ozon vorzugsweise absorbierte langwelligere Ultraviolett umgekehrt den Zerfall des Ozons. Sind also beide Strahlenarten in dem einfallenden Lichte vorhanden, so werden die genannten beiden Prozesse gegeneinander wirken und einen Gleichgewichtszustand zwischen Sauerstoff und Ozon herbeiführen. Dieser hat mit dem thermischen Zerfallsgleichgewichte nichts zu tun, sondern ist ausschließlich das Ergebnis gleicher Geschwindigkeit der beiden entgegengesetzten Lichtwirkungen. Es handelt sich also um einen unter dem Einflusse der Strahlung ausgebildeten stationären Zustand, für den sich die Bezeichnung Lichtgleichgewicht eingebürgert hat. Seine Lage hängt im Einzelfalle vom Intensitätsverhältnis der beiden entgegengesetzt wirkenden Spektralgebiete der Strahlung ab. Im Falle des Sauerstoff-Ozon-Gemisches wird die Sachlage etwas verwickelter durch den Umstand, daß die das Ozon spaltenden Strahlen nebenher auch noch den Sauerstoff ozonisieren. In summa überwiegt aber bei diesen Strahlen natürlich die desozonisierende Wirkung; denn sonst könnte es ja gar nicht zu einem Lichtgleichgewichte kommen.

[1421] Die Empfindlichkeit steigt an der Grenze des Violett nach dem Ultraviolett auf den Maximalwert und bleibt dann weiterhin konstant. Die Absorptionsverhältnisse des Ultraviolett in Gläsern bedingen jedoch in dem mit einem Glasprisma entworfenen Spektrum das Auftreten eines Empfindlichkeitmaximums an der kurzwelligen Grenze des sichtbaren Spektrums. — Bromsilber ist dagegen im Ultraviolett tatsächlich unempfindlicher als im kurzwelligen Sichtbaren.

[1421a] Die ersten genaueren Untersuchungen darüber stammen von C. Schultz-Sellack, Ber. d. d. Chem. Ges. *4*, 210; 343 (1871); siehe ferner H. W. Vogel, ebenda *6*, 88 (1873).

[1421b] Die Lichtempfindlichkeit äußert sich in einem Ausbleichen unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs. Die Veränderungen eines solchen lichtempfindlichen Farbstoffes, des in der Zäpfchenschicht der Netzhaut vorhandenen „Sehpurpurs", bilden die photochemische Grundlage des Sehprozesses.

[1422] P. Lasareff, Ann. d. Phys. [4] *24*, 661 (1907); Ztschr. f. physik. Chem. *78*, 657 (1912); *98*, 94 (1921); F. Weigert, Ztschr. f. Phys. *5*, 411 (1921).

Als zweites Beispiel ist das bei der Photolyse der Halogenwasserstoffe sich ausbildende Gleichgewicht[1423] zu nennen.

Das durch die Zersetzung des Chlorwasserstoffs mit ultraviolettem Lichte ($\lambda = 220\ \mu\mu$ bis $\lambda = 254\ \mu\mu$) sich bildende Gemisch von Wasserstoff und Chlor regeneriert unter der Einwirkung gleichzeitig vorhandenen langwelligeren Lichtes (vgl. S. 1334) den Chlorwasserstoff. Im Gleichgewichte sind bei etwa 270° unter der Strahlung der Quarz-Quecksilber-Lampe 0,4% des Chlorwasserstoffs gespalten. Strahlung von größerer Wellenlänge als 254 $\mu\mu$ bringt keine Zersetzung hervor.

Unter den gleichen Bedingungen erwies sich Bromwasserstoff als vollkommen, Jodwasserstoff als zu 92,3% gespalten. Beim Bromwasserstoff sinkt die Gleichgewichtskonzentration des gespaltenen Anteils auf etwa 20%, wenn nur Strahlung oberhalb $\lambda = 254\ \mu\mu$ verwendet wird, und auf Null, wenn die untere Wellenlängegrenze 300 $\mu\mu$ beträgt. Jodwasserstoff wird unter den gleichen Versuchsbedingungen vollkommen gespalten.

Das Verhalten des Bromwasserstoffs entspricht also qualitativ dem des Chlorwasserstoffs und erklärt sich aus dem Überwiegen der spaltenden Wirkung bei den kurzwelligeren, der vereinigenden Wirkung bei den langwelligeren Strahlen.

Wenn der Jodwasserstoff unter vergleichbaren Bedingungen immer mehr gespalten wäre als Bromwasserstoff, so würde das im Hinblick auf die Unterlegenheit seiner Bildungsenergie nur verständlich sein. Überraschend ist darum die Abnahme der Spaltung bei der Bestrahlung mit den kürzesten der hier angewendeten Wellenlängen. Dieses Verhalten erweckt den Eindruck, daß das Primärprodukt der Photolyse von Jod durch die Bestrahlung mit diesen Frequenzen auf ein Energieniveau gehoben wird, dessen Höhe eine Reaktion mit molekularem Wasserstoff ermöglicht. Beim Brom genügt hierfür vermutlich schon die Strahlung der größeren Wellenlängen.

Beachtenswert ist ferner, daß bei 270° die durch Glas hindurchgehende Strahlung ($\lambda > 300\ \mu\mu$) die Vereinigung von Brom mit Wasserstoff herbeiführt, während bei Zimmertemperatur der gleiche Effekt ausbleibt (s. Fußnote 1385 und 1385[a]). Allerdings ist in den beiden Versuchsreihen die Strahlungsintensität wohl sehr verschieden gewesen.

Immerhin ist es denkbar, daß bei der höheren Temperatur auch die Dunkelreaktion zwischen Halogen und Wasserstoff eine Rolle spielt und somit diese Beispiele eine Überleitung zu den im nächsten Abschnitte zu behandelnden Fällen bilden.

III. Eingreifen von Dunkelreaktionen bei der Ausbildung photochemischer Gleichgewichte.

Wenn unter den bei der Bestrahlung herrschenden Bedingungen auch Dunkelreaktionen mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen, dann wird die Einstellung des im Lichte resultierenden Gleichgewichts durch die Dunkelreaktionen mitbedingt sein.

Eine Unterteilung der hierher gehörigen Fälle ergibt sich nach der Richtung der Dunkelreaktion. Verläuft diese praktisch nur

[1423] A. Coehn und K. Stuckardt, Ztschr. f. physik. Chem. *91*, 722 (1916). Hier auch Angaben über weitere Beispiele.

entgegen der Lichtreaktion, so stellt das photochemische Gleichgewicht einen stationären Zustand dar, in dem fortwährend ebensoviel Photoprodukt gebildet wird, wie die inverse Dunkelreaktion verbraucht. Ein Beispiel dieser Art ist das photochemische Gleichgewicht zwischen Anthrazen und Dianthrazen.[1424]

Anthrazen polymerisiert sich im Lichte nach der Gleichung:

$$2\,C_{14}H_{10} \xrightarrow{\text{Licht}} C_{28}H_{20} \quad ,$$

um sich im Dunkeln aus dem Polymeren (Dianthrazen) wieder zurückzubilden. Der Spaltungsvorgang

$$C_{28}H_{20} \xrightarrow{\text{Dunkel}} 2\,C_{14}H_{10}$$

ist eine reine Dunkelreaktion, wird also vom Lichte nicht beeinflußt, während die Polymerisation wieder im Dunkeln völlig ausbleibt. Das im Lichte beobachtete Gleichgewicht ist also dadurch bedingt, daß sich infolge der Bestrahlung in der Zeiteinheit ebensoviel Dianthrazen bildet, wie auf Grund der Dunkelreaktion zerfällt. Die Gleichgewichtsbeziehung lautet demnach

$$2\,C_{14}H_{10} \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} C_{28}H_{20} \quad .$$

Die Reaktion vollzieht sich in allen drei Aggregatzuständen. Die dynamische Untersuchung erfolgte in flüssigen Lösungen.

Es sollte erwartet werden, daß bei unvollständiger Absorption die Gleichgewichtskonzentration des Dianthrazens der Lichtintensität und dem Quadrate der Anthrazenkonzentration, bei praktisch vollkommener Absorption der Lichtintensität und der Anthrazenkonzentration selbst proportional ist. In Wirklichkeit liegen verwickeltere Verhältnisse vor, woraus man auf die Entstehung von Zwischenprodukten schließen muß.

Die Photolyse des Anthrazens ist bisher der einzige Fall, in dem der Verlauf des Primärprozesses verfolgt werden konnte, und zwar mit Hilfe des glücklichen Umstandes, daß der Primärprozeß hier in einer Spaltung des Anthrazens in ein Elektron und einen positiven Rest besteht. Die Untersuchung [1424a] lieferte das Ergebnis, daß die Geschwindigkeit der Photolyse bei konstanter Strahlungsintensität (Wellenlängenbereich: 189 bis 200 μμ) mit steigender Konzentration des Photolyten zunächst rasch, dann langsamer zunimmt, um schließlich einem weiterhin konstanten Grenzwerte zuzustreben, welcher der praktisch vollständigen Absorption der wirksamen Strahlung entspricht.

Dieses wichtige Ergebnis liefert die Bestätigung für die auf Seite 1336 u. f. durchgeführten Überlegungen.

Erfolgt in zwei entgegengesetzten Richtungen in nachweisbarem Umfange je eine Dunkelreaktion, so stellt sich bereits im Dunkeln ein (rein chemisches) Gleichgewicht ein. Kommt Bestrahlung hinzu, so kann eine der beiden Dunkelreaktionen durch die in gleichem Sinne wirkende Photolyse unterstützt werden. In diesem Falle wird stets durch die Lichtwirkung das Dunkelgleichgewicht verschoben.

[1424] R. Luther und F. Weigert, Ztschr. f. physik. Chem. *51*, 297 (1905); *53*, 385 (1905).
[1424a] M. Volmer und K. Riggert, Ztschr. f. physik. Chem. *100*, 502 (1922).

Gesellt sich zu beiden Dunkelreaktionen eine Lichtwirkung, so kann ebenfalls, je nach dem Betrage der Photolyse in den beiden verschiedenen Richtungen, eine Gleichgewichtsverschiebung resultieren. Im Sonderfalle gleich starker Lichtwirkungen nach beiden Seiten können Dunkelgleichgewicht und photochemisches Gleichgewicht zusammenfallen.

Ein Beispiel für die Verschiebung von Dunkelgleichgewichten durch Bestrahlung bildet das Spaltungsgleichgewicht des Schwefeltrioxyds,

$$2\,SO_3 \rightleftarrows 2\,SO_2 + O_2 \quad ,$$

das durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht bei niederen Temperaturen nach rechts, bei höheren nach links verschoben wird.[1425] In diesem Falle sind die Stoffe auf beiden Seiten der Gleichung lichtempfindlich.[1426]

Im Gegensatze dazu bleibt im Falle des Phosgens[1427] der Zustand des Dunkelgleichgewichts

$$COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2$$

bei der Bestrahlung mit dem Lichte der Quarz-Quecksilberlampe unverändert. Das Ergebnis der Lichtwirkung ist hier nur eine Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung von beiden Seiten her infolge der Beschleunigung der beiden entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen. Daß die Bestrahlung diese in gleichem Maße beeinflußt, geht aus der Unveränderlichkeit des Gleichgewichtszustandes hervor.

Die Sachlage würde sich vermutlich wesentlich ändern, wenn statt des unfiltrierten Quecksilberlichtes monochromatisches Licht verwendet würde.

Beim Anthrazen wie beim Schwefeltrioxyd bewirkt die Bestrahlung eine Aufspeicherung von Energie, im Falle des Phosgens aber natürlich nicht.

IV. Die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen beim Hinzutreten von Dunkelreaktionen.

Lichtreaktionen und Dunkelreaktionen stören sich gegenseitig nicht.[1427a] Verlaufen also Reaktionen dieser beiden Gruppen nebeneinander (in gleicher Richtung), so ist der Gesamteffekt gleich der Summe, verlaufen sie in entgegengesetzter Richtung, gleich der Differenz der Einzeleffekte.

553. Der Temperaturkoeffizient von Lichtreaktionen. Die Geschwindigkeit reiner Primärreaktionen kann von der Temperatur ebensowenig abhängig sein, wie es reine elektrolytische Effekte sind (vgl. Seite 1169). Nun setzen sich aber alle reellen Photolysen aus Primärreaktionen und Folgereaktionen zusammen, und so wird denn der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch die Temperaturempfindlichkeit der beteiligten Dunkelreaktionen mitbedingt sein.

[1425] A. Coehn und H. Becker, Ztschr. f. physik. Chem. *70*, 88 (1910).

[1426] Bei niederen Temperaturen ist die Einstellung des Dunkelgleichgewichts so träge, daß das bei einigermaßen kräftiger Bestrahlung erzielte Gleichgewicht wohl als reines Lichtgleichgewicht anzusehen ist.

[1427] M. Wilderman, Ztschr. f. physik. Chem. *41*, 87 (1902); F. Weigert, Ann. d. Physik. [4] *24*, 55; 243 (1907).

[1427a] J. Plotnikow, Ztschr. f. physik. Chem. *58*, 241 (1907); *64*, 215 (1908).

Verlaufen diese ohne Verzögerung, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit im ganzen nur in dem Maße, wie die Zahl der Molekularzusammenstöße infolge der Vergrößerung der mittleren Molekulargeschwindigkeit zunimmt und mithin die Wahrscheinlichkeit des Zurückfallens von Primärprodukten in den Ausgangszustand abnimmt, d. h. etwa proportional der absoluten Temperatur. Dem würde bei Zimmertemperatur für 10^0 Temperaturerhöhung eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um wenige Prozente entsprechen. Eine solche Änderung ist auffallend klein im Verhältnis zu den beobachteten Temperaturkoeffizienten rein chemischer Reaktionen, bei denen die Geschwindigkeitskonstante für je 10^0 Temperaturerhöhung im allgemeinen auf das Doppelte bis etwa Dreieinhalbfache steigt (s. S. 473). Die Ursache dieser Temperaturempfindlichkeit rein chemischer Reaktionen ist vornehmlich in einer Verringerung der „Reaktionswiderstände" zu suchen, die auf dem inneren Zustande der Molekeln beruhen. Unterliegt nun ein Reaktionsteilnehmer derartigen Reaktionswiderständen nicht oder nur in geringem Maße, so wird der Einfluß der Temperatur auf eine Reaktion, die jener eingeht, entsprechend geringer sein müssen. Die allgemeine Beobachtung, daß die Geschwindigkeit von Lichtreaktionen einen abnorm kleinen Temperaturkoeffizienten besitzt, legt den Schluß nahe, daß das Primärprodukt selbst überall ohne merkliche Trägheit reagiert und darum auch keine Verringerung seiner Reaktionsträgheit durch Temperaturerhöhung in Frage kommt. Der reaktionsfördernde Einfluß der Erwärmung erstreckt sich danach also nur auf die sonstigen Reaktionsteilnehmer und muß mithin im ganzen kleiner sein als in Fällen, in denen alle Reaktionsteilnehmer eine mit steigender Temperatur abnehmende Reaktionsträgheit besitzen.

Die Geschwindigkeitskonstante von Lichtreaktionen bleibt bei mäßigen Temperaturänderungen entweder praktisch unverändert oder erfährt eine Erhöhung auf höchstens das Anderthalbfache bei einer Temperaturerhöhung um 10^0.[1428]

Irgendwelche eingehenderen theoretischen Betrachtungen über diesen Gegenstand erübrigen sich schon aus dem Grunde, weil wir über den tieferen Grund der Reaktionswiderstände bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen nichts Exaktes aussagen können und daher von den gemischten Reaktionen zwischen Primärprodukten und nicht angeregten Stoffen in dieser Hinsicht erst recht nichts Sicheres wissen.

Aus der ungewöhnlichen Kleinheit der Temperaturkoeffizienten bei Lichtreaktionen läßt sich der Schluß ziehen, daß bei einem Wettbewerb zwischen Lichtreaktionen und Dunkelreaktionen, wie er bei photochemischen Gleichgewichten vorkommt, eine Temperaturerhöhung den stationären Zustand zugunsten des Produkts der Dunkelreaktionen verschieben muß. Die Beobachtung bestätigt in der Tat diesen Schluß vollauf.

554. Die beiden wichtigsten Beispiele photochemischer Reaktionen: Assimilation und photographischer Prozeß. Von allen Lichtwirkungen, die wir kennen, ist die bedeutungsvollste die Assimilation der grünen Pflanzen, bei der aus dem Kohlendioxyd der Luft einerseits Sauerstoff, anderseits die kohlenstoffreicheren Bausteine des Pflanzenkörpers gebildet werden. Ist doch dieser Vorgang nichts Geringeres als die Grundlage und Vorbedingung alles tierischen und menschlichen Lebens und letzten Endes das Rückgrat unserer gesamten Kultur. Man braucht nur

[1428] J. Plotnikow, Lehrbuch der Photochemie (1920), S. 62.

daran zu denken, was ein vorübergehender Mangel an Holz und Kohlen für die Volkswirtschaft bedeutet, um den ganzen Umfang unserer technischen Abhängigkeit vom Assimilationsprozeß der Gegenwart und vergangener Erdperioden zu erkennen. Daß beim Aussetzen der Assimilation auch nur während eines einzigen Jahres der größte Teil der Erdfauna und mit ihr die Mehrzahl der Menschen zugrunde gehen müßte, zeigt den untrennbaren Zusammenhang zwischen der Assimilation und jeder Art von irdischem Leben. Gleichzeitig enthüllt aber eine solche Überlegung auch die gewaltige Größe der Probleme, welche die Technik der Zukunft wird bewältigen müssen, wenn die Energievorräte, die sich uns jetzt noch in Gestalt der Kohlen (im Verein mit dem Luftsauerstoff) darbieten, einmal der Erschöpfung entgegengehen. Nichts liegt näher als ein Versuch, aus derjenigen Energiequelle, aus der jene Vorräte stammen, nämlich aus der strahlenden Energie der Sonne, zu schöpfen, um den fortlaufenden Energiebedarf der irdischen Kultur zu decken und womöglich noch Vorräte aufzuspeichern. Von den verschiedenen Wegen, an die man dabei denken könnte, erscheint wieder derjenige als der zweckmäßigste, den die Natur selbst gegangen ist; das ist aber der Weg, der über die photochemischen Prozesse führt.

Die Assimilation[1428a] der Pflanzen erfolgt unter Mitwirkung gewisser Farbstoffe, die sich in besonderen Zellorganen, den Chromatophoren, vorfinden. Eine aktive Rolle spielt in den grünen Pflanzen nur das grüne Chlorophyll, als dessen indifferente Begleiter die gelben Farbstoffe Xanthophyll und Caroten auftreten. Das Absorptionsspektrum des Chlorophylls zeigt vornehmlich zwei starke Absorptionsbanden; die eine liegt im Gelbrot, zwischen den Wellenlängen 630 und 675 μμ, die andere beginnt im Blau bei $\lambda = 480$ μμ und reicht über das kurzwellige Ende des sichtbaren Spektrums hinaus; daneben ist mittlere Banden-Absorption ungefähr über das ganze übrige sichtbare Spektralgebiet hin vorhanden. Die Assimilation erfolgt ziemlich im ganzen Bereiche des sichtbaren Spektrums und zeigt ein flaches Maximum zwischen 640 und 660 μμ, also gerade an der Stelle, wo die Sonnenstrahlung ihr Intensitätsmaximum hat ($\lambda = 650$ μμ). Nur mit Bewunderung kann man wahrnehmen, mit wie vollendeter Zweckmäßigkeit die Natur diese Anpassung an die auf unserem Weltkörper vorhandenen Existenzbedingungen durchgeführt hat, um den großartigsten aller photochemischen Prozesse möglichst ergiebig zu gestalten.[1429]

Die energetische Untersuchung des Assimilationsvorganges wird durch den Umstand erschwert, daß gleichzeitig mit ihm eine in umgekehrter Richtung verlaufende, also Sauerstoff verbrauchende und Kohlensäure produzierende Reaktion erfolgt, der Atmungsprozeß, der auch bei Abwesenheit von Licht (als Dunkelreaktion) weitergeht, während der Belichtung aber durch die Anhäufung der organischen Produkte der Assimilation eine Verstärkung erfährt. Durch diesen Umstand und sonstige Fehlerquellen (mangelhafte Auswertung der nicht eigentlich vom Chlorophyll absorbierten Strahlungsanteile) ist die Lichtausbeute bei früheren Untersuchungen wesentlich zu klein gefunden worden. Neuerdings ist der Nachweis gelungen[1430], daß die

---

[1428a] C. Timiriazeff, Ann. chim. phys. [5], *12*, 355 (1877); Th. W. Engelmann, Botan. Ztg. *41*, 1; 17 (1883); *42*, 81; 97 (1884); R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure (Springer, Berlin, 1918).

[1429] Für die Entstehung derartig leistungsfähiger Farbstoffe ist es sicherlich von wesentlicher Bedeutung, daß ihre Bildung ebenfalls eine Lichtreaktion ist.

[1430] O. Warburg und E. Negelein, Ztschr. f. physik. Chem. *102*, 235 (1922). Hier weitere Literatur.

Strahlung zwischen den Wellenlängen 570 und 645 μμ mit einem photochemischen Nutzeffekt von rund 70% aufgenommen wird.

Die Energiebilanz der Assimilation wird gewöhnlich durch die Gleichung

$$\underbrace{6\,CO_2 + 6\,H_2O}_{= 6\,H_2CO_3} + 675000\text{ cal} \longrightarrow \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + 6\,O_2$$

dargestellt. In umgekehrter Richtung gelesen, stellt sie die Energiegleichung des Atmungsprozesses dar.

Es ist aber ganz zweifellos, daß die obige Gleichung nicht der photochemischen Primärreaktion entspricht. Denn weder Kohlendioxyd noch Wasser absorbieren merklich im sichtbaren Spektralgebiete. Wir haben hier vielmehr ein Beispiel für chemische Sensibilisation vor uns. Sensibilisator ist das Chlorophyll, das unter Aufnahme strahlender Energie in einen Aktivzustand übergeht und dann befähigt ist, mit der Kohlensäure zu reagieren. Wie sich diese Reaktion im einzelnen abspielt, ist noch dunkel. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzt die Annahme, daß sich die Kohlensäure (unter Anlagerung an das Chlorophyll) in einen peroxydartigen Stoff verwandelt, der sich dann in Sauerstoff und Formaldehyd spaltet, worauf letzterer sich zu Zucker kondensiert. Dabei entfällt die photochemische Energiespeicherung wesentlich auf den Reaktionsabschnitt, in dem sich die Kohlensäure anlagert, und die hierfür erforderliche Energiezufuhr wird vom aktivierten Chlorophyll bestritten. Über den photochemischen Mechanismus der Assimilation ist sonst nichts Näheres bekannt. Das Chlorophyll ist ein Gemisch zweier Verbindungen von den Formeln $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ (Chlorophyll b, gelbgrün) bzw. $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg + {}^1/_2\,H_2O$ (Chlorophyll a, blaugrün).[1430a] Der Eintritt von Magnesium in den organischen Komplex ist farbbedingend. Vermutlich spielt das Magnesium auch bei der Reaktion mit der Kohlensäure eine wichtige Rolle.

Der photographische Prozeß.[1431] Die Verbindungen des Silbers mit Chlor, Brom und Jod erleiden beim Belichten Veränderungen, die in einer reversiblen Abspaltung von Halogen bestehen. Es läßt sich nachweisen, daß einer gegebenen Belichtungsintensität eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration des Halogens entspricht. Solange diese noch nicht erreicht ist, erfolgt weitere Photolyse; wenn sie gerade erreicht wird, tritt Stillstand ein, und wenn sie überschritten wird, geht die Reaktion in rückläufigem Sinne vonstatten. Nach dem Aufhören der Belichtung stellt sich, falls das Halogen aufgespeichert wurde, langsam der Ausgangszustand wieder her.

Die Lichtempfindlichkeit des Halogensilbers in der Gelatine-Trockenplatte sinkt in der Reihenfolge Bromid → Chlorid → Jodid. Wegen ihrer überragenden Empfindlichkeit dienen die Lichtreaktionen des Silberbromids und Silberchlorids jetzt fast ausschließlich als Grundlage der Photographie, bei der es auf die Erzielung ausreichender Wirkungen auch bei geringen Lichtintensitäten und kurzen Belichtungszeiten ankommt. Dagegen benutzt man für die Zwecke der Reproduktion von Bildern, bei der ja hohe Empfindlichkeit nicht erforderlich ist, in großem Umfange eine Reihe anderer Lichtwirkungen (auf Eisensalze, Chromate, Asphalt u. a.).

[1430a] R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll (Springer, Berlin, 1913).

[1431] Näheres darüber bei J. M. Eder: Ausführliches Handbuch der Photographie, Bd. I, 3. Für die Praxis der Photographie siehe besonders L. David, Photographisches Praktikum (Knapp, Halle); A. Miethe, Lehrbuch der praktischen Photographie (Knapp, Halle); F. Schmidt, Kompendium der praktischen Photographie (Nemnich, Leipzig).

Bei den photographischen Prozessen der Gegenwart wird das Lichtbild in zwei Etappen hergestellt. Zunächst wird auf einer durchsichtigen Unterlage (aus Glas [Platte] oder Zelluloid [Film]) ein Negativ erzeugt, in dem die hellsten Stellen (Lichter) des Objekts am tiefsten geschwärzt sind, während die dunkelsten Stellen (Schatten) des Objekts am durchsichtigsten erscheinen. Die „Halbtöne" des Objekts entsprechen auf dem Negativ mittleren Schwärzungen. Darauf wird durch den „Kopierprozeß" das Bild auf eine zweite lichtempfindliche, durchsichtige oder undurchsichtige Unterlage übertragen und erscheint auf dieser mit derselben Verteilung von hell und dunkel wie beim Objekt, als eigentliches Lichtbild (Positiv).

Beim Negativprozeß wird das Hervortreten der Schwärzung beim Belichten, das sehr lange Zeit erfordern würde, niemals abgewartet. Man benutzt stets ein Entwicklungsverfahren zur Hervorrufung des Bildes. Zu diesem Zwecke wird die Platte, die beim Belichten, äußerlich freilich nicht erkennbar, gewisse Veränderungen erfahren hat, in geeignete Lösungen (Entwicklungsbäder) gebracht, und hier entsteht aus dem unsichtbaren, latenten Bilde das sichtbare Bild. Nachdem dieses kräftig genug geworden ist, wird das unveränderte Halogensilber durch Behandeln mit schwach sauren Thiosulfatlösungen entfernt (Fixierprozeß). Die verbleibende, nur aus metallischem Silber bestehende Bildsubstanz ist dann praktisch unveränderlich geworden.

Beim Positivprozeß kann in ganz analoger Weise verfahren werden (Entwicklungspapier, Diapositivplatte), oder aber es wird durch das Negativ hindurch bis zu genügender Schwärzung belichtet (Auskopierverfahren) und dann beim Fixieren zugleich eine Umwandlung des Silberbildes in ein Goldbild oder ein Bild aus sonstigen Stoffen von der gewünschten Farbe und Haltbarkeit bewirkt (Tonen). Für die beiden verschiedenen Prozesse dient Positivmaterial von verschiedener Zusammensetzung und Empfindlichkeit.

Die lichtempfindliche Substanz beim Negativprozeß ist fast ausschließlich Bromsilber, beim Positivprozeß je nach der gewünschten Empfindlichkeit Bromsilber, Mischungen von Bromsilber mit Chlorsilber oder Chlorsilber allein. Der Photolyt wird mit der Unterlage in der Weise verbunden, daß er, in einem Bindemittel (Gelatine, Kollodium, Eiweiß usw.) sehr fein verteilt, als festhaftender, lichtempfindlicher Überzug („Schicht") auf die Oberfläche der Unterlage gebracht wird.

Der photolytische Effekt beim Auskopieren wie bei der Entstehung des latenten Bildes ist der Belichtungsintensität und der Belichtungszeit in ziemlich weiten Grenzen sehr angenähert proportional (Grenzen der „normalen" Belichtung). Sinkt die Belichtung unter eine gewisse untere Grenze, so bleiben die „Schatten", übersteigt sie eine gewisse obere Grenze, so bleiben die „Lichter" beim Entwickeln des latenten Bildes zurück (unterbelichtete und überbelichtete Negative). Verschiedene Plattensorten zeigen diese beiden Effekte in verschiedenem Umfange; manche neigen zur Milderung des Unterbelichtungs-, andere zur Milderung des Überbelichtungseffektes. Jenem entsprechen zu große, diesem zu geringe Kontraste zwischen hell und dunkel im Negativ (harte bzw. flaue Negative). Durch Verdickung oder durch eine die Lichtabsorption steigernde chemische Umwandlung der Bildsubstanz kann man die Kontraste vergrößern, durch partielle chemische Abtragung (Dünnermachen) der Bildsubstanz die Kontraste verringern (Verstärken und Abschwächen der Negative) und so das Bild verbessern.

Über die spektrale Empfindlichkeit von Chlorsilber und Bromsilber ist bereits auf S. 1347 einiges mitgeteilt worden; im Anschlusse daran ist von

den Verfahren der Sensibilisation des Halogensilbers für Licht größerer Wellenlängen die Rede gewesen.

Trotz aller Bemühungen um die Aufklärung des zum latenten Bilde führenden Primärprozesses ist bis jetzt noch kein sicherer Einblick in die Natur des latenten Bildes gewonnen worden. Zweifellos steht fest, daß eine Abspaltung von Halogen oder eine sonstwie geartete energetische Veränderung des Halogensilbers erfolgt. Diese ist in der photographischen Platte recht lange haltbar, vielleicht deswegen, weil es sich um eine Reaktion in einem starren System handelt, vielleicht auch infolge des Eingreifens sekundärer Reaktionen mit der Trägersubstanz der photographischen Schicht. So muß denn die alte Streitfrage, ob die Photolyse direkt bis zum metallischen Silber oder nur bis zu einem Subhaloid („Photohaloid") führe, als noch unentschieden gelten, ebenso die Frage nach der Möglichkeit einer Bildung fester Lösungen von Metall in Haloid.

Von Bedeutung für die Vorstellungen von der Natur des Primärprozesses ist die Beobachtung, daß eine Reihe von Stoffen, denen man eine Einwirkung auf das photochemisch aktivierte Halogensilber zuschreiben kann, die Empfindlichkeit des genannten Photolyten steigern. Man nennt diese Wirkung „chemische Sensibilisation" (vgl. oben S. 1346). Es dürfte sich hierbei um die Aufnahme von Halogen durch die in Rede stehenden Fremdstoffe (Akzeptoren für Halogen) handeln. In diesem Sinne kann auch die Gelatine von Trockenplatten wirken, namentlich wenn ihr durch eine gewisse Vorbehandlung bei höherer Temperatur, bei der auch eine Kornvergröberung des Halogensilbers erfolgt, vorgearbeitet wird („Reifung der Platten").

Beim Entwicklungsprozeß mit verschiedenen Reduktionsmitteln verwandelt sich die Substanz des latenten Bildes in metallisches Silber und verstärkt sich bis zur Sichtbarkeit durch das Übergreifen der Reduktion auf benachbarte, der Photolyse noch nicht unterworfene Silberhaloidkörner. Dabei dient das aus dem Primärprodukt entstandene Metall als „Keim", dessen Gegenwart die sonst leicht Übersättigungserscheinungen zeigende Abscheidung von Silber aus Halogensilber befördert.

Hält man die Bedingungen der Entwicklung sorgfältig konstant, dann steht die Durchlässigkeit der entwickelten Platte an jeder Stelle in gesetzmäßigem Zusammenhange mit der beim Belichten dieser Stelle zugeführten Lichtmenge (Intensität $\times$ Zeit) und kann somit zu photometrischen Messungen benutzt werden. Auf ähnlicher Grundlage beruht die Aktinometrie mit Hilfe der Schwärzungen, welche Auskopierpapiere der verschiedensten Arten unmittelbar bei der Belichtung erfahren.

Die beim Auskopierprozeß gebildeten dunkelfarbigen „Photohaloide" besitzen die merkwürdige Fähigkeit[1432], sich bei der nachträglichen Bestrahlung mit spektral zerlegtem Lichte umzufärben, und zwar in die Farbe des auffallenden Lichtes. Diese Farbenanpassung beruht vielleicht auf einem selektiven Entfärbungsvorgange. Eine vollauf befriedigende Deutung steht noch aus.

Der Auskopierprozeß gehorcht unter bestimmten Bedingungen dem Äquivalentgesetze[1433], während dieses Gesetz bei der Photolyse der photographischen Platte noch nicht bestätigt werden konnte.[1434]

[1432] Entdeckt von Th. J. Seebeck (1810). Nach Goethes Farbenlehre (Goethes Werke, II. Abt., Bd. 4, S. 339; Böhlau, Weimar, 1894). Siehe ferner E. Becquerel, Ann. chim. phys. [3] *9*, 257 (1843); H. W. Vogel, Ber. d. d. Chem. Ges. *6*, 1498 (1873).

[1433] F. Weigert und W. Schöller, Berl. Akad. Ber. *1921*, 641. Bestrahlung mit $\lambda = 436\ \mu\mu$.

[1434] F. Weigert, Ztschr. f. physik. Chem. *99*, 499 (1921).

555. Phototropie. Auf die zahlreichen Fälle photochemischer Wirkungen bei organischen Verbindungen, die in Umlagerungserscheinungen (Isomerisation), Polymerisation und spezifischen Lichtreaktionen mit anderen Stoffen bestehen, kann hier nicht eingegangen werden, zumal da dieses Material nichts grundsätzlich Neues bringt. Dagegen ist erwähnenswert eine Art von Lichtwirkung, die wegen ihrer Beschränkung auf den Krystallzustand eine Sonderstellung einnimmt, die Phototropie.[1435] Es handelt sich hierbei um Farbänderungen, die im Lichte entstehen und im Dunkeln allmählich wieder zurückgehen, schneller aber noch durch Bestrahlung mit Licht derjenigen Frequenzen verschwinden, welche von den umgefärbten Krystallen besonders absorbiert werden.[1436] Schon der Umstand, daß die Phototropie im Zustande der Schmelze oder der Lösung nicht auftritt, weist darauf hin, daß es sich nicht um chemische Reaktionen im engeren Sinne, wie Umlagerungen usw., handeln kann. Neuere Untersuchungen[1437] haben es wahrscheinlich gemacht, daß die Phototropie auf Zustandsänderungen der Molekeln beruht, die wegen der Fixierung durch die Krystallstruktur eine gewisse Haltbarkeit besitzen und zudem auf eine räumliche Orientierung schließen lassen. Bei der Verwendung von polarisiertem Lichte zeigt ein bestimmter zur Phototropie befähigter Stoff verschiedene Absorption je nach der Schwingungsrichtung des durchfallenden Lichtes (eine besondere Art von Pleochroismus[1438]). Phototropie tritt im polarisierten Lichte wider Erwarten nur in der Richtung der schwächeren Absorption ein und ist mit starker Änderung des Charakters der Absorption verknüpft. Die Rückverwandlung erfolgt dagegen in normaler Weise durch Strahlen derjenigen Polarisationsrichtung, die auch stärkerer Absorption entspricht. Die Umwandlung wird durch ultraviolettes, die Rückverwandlung durch sichtbares Licht hervorgerufen (entsprechend der Farblosigkeit der Ausgangssubstanz und dem Farbcharakter der veränderten Substanz). Vorläufig ist das Beobachtungsmaterial auf einen einzigen phototropen Stoff, das β-Tetrachlor-α-keto-naphthalin, beschränkt.

Das Verhalten der Photohaloide gegen polarisiertes Licht ist ähnlich und legt die Vermutung nahe, daß es sich bei der Farbenanpassung dieser Stoffe um analoge Effekte handelt. Im polarisierten Lichte ist die Farbanpassung besonders ausgeprägt. Dabei erweist sich das entstandene Produkt als anisotrop und dichroitisch mit räumlicher Orientierung nach der Schwingungsrichtung. Die Zunahme der Durchlässigkeit für das eingestrahlte monochromatische Licht ist von einer Abnahme der Durchlässigkeit für Licht anderer Frequenzen begleitet.

556. Photolyse durch Röntgenstrahlen.[1439] Im Hinblick auf die Frequenzbeziehung der photochemischen Wirkung ist zu erwarten, daß die Röntgenstrahlen bei ihren außerordentlich hohen Frequenzen jede beliebige chemische Bindung sprengen können. Es gibt keine chemischen Bindungs-

[1435] W. Marckwald, Ztschr. f. physik. Chem. *30*, 140 (1899).

[1436] H. Stobbe, Lieb. Ann. *359*, 1 (1908).

[1437] F. Weigert, Ztschr. f. Elektrochem. *24*, 222 (1918); Ber. d. d. Phys. Gesellsch. *21*, 479; 615; 623 (1919); Ann. d. Phys. [4] *63*, 681 (1919); Ztschr. f. Phys. *2*, 1 (1920); *3*, 437 (1920); *5*, 410 (1921).

[1438] Unter Pleochroismus wird sonst die Eigentümlichkeit verstanden, in verschiedenen krystallographischen Richtungen verschiedene spektrale Absorption, also verschiedene Farben, zu zeigen.

[1439] Vgl. R. Pohl, Die Physik der Röntgenstrahlen (Die Wissenschaft, Heft 45, Vieweg, Braunschweig, 1912).

energien von so hohem Betrage, daß ihnen der photolytische Effekt der Röntgenstrahlung nicht gewachsen wäre. Andrerseits ist aber ein photolytischer Effekt nur dann möglich, wenn die einfallende Strahlung absorbiert wird, und das ist wieder in größerem Umfange nur beim Vorhandensein von Resonanzbeziehungen zu erwarten. Daß derartige Beziehungen bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Molekeln eine Rolle spielen, ist jedoch wenig wahrscheinlich. Wir haben ja im Kapitel 539 erfahren, daß Röntgenstrahlen nur mit Elektronenverschiebungen in den inneren Elektronensphären in Resonanzbeziehungen stehen, solche Verschiebungen aber nur auf dem Umwege über die vollständige Ausstoßung von Elektronen, d. h. Ionisation, eintreten können. Andrerseits beruhen nach allem, was wir wissen, chemische Bindungen und Trennungen auf Elektronenverschiebungen in den äußersten Elektronensphären, wie sie den Frequenzen optischer Spektren entsprechen. Solche Verschiebungen sind bei der Rückkehr ausgestoßener Elektronen in das Elektronengebäude der Atome sehr wohl möglich, und so würde sich denn die photolytische Wirkung der Röntgenstrahlen als indirekter Effekt, d. h. als Folge der von ihnen zunächst bewirkten Ionisation, darstellen.

In der Tat hat sich gezeigt, daß im Gegensatze zum Phänomen der Photolyse durch Strahlen des optischen Spektrums bei der Photolyse durch Röntgenstrahlen eine relativ bescheidene photochemische Wirkung von starker Ionisation begleitet ist, die bei der optischen Photolyse gewöhnlich fehlt.

Photolytische Wirkung der Röntgenstrahlung verrät sich z. B. durch Verfärbungserscheinungen bei manchen farblosen Medien; hierher gehört die Dunkelfärbung, welche das Glas der Röntgenröhren bei längerem Gebrauche zeigt. Auf einem photolytischen Effekt beruht natürlich auch die Einwirkung der Röntgenstrahlen auf die photographische Platte, von der man bei der Röntgenphotographie und der Spektrographie der Röntgenstrahlen Gebrauch macht. Weiterhin ist Photolyse durch Röntgenstrahlen bei der Ederschen Lösung beobachtet und beim Chlorknallgas genauer untersucht worden.[1440]

Im Hinblick auf das Fehlen eines primären photolytischen Effekts bei der Absorption von Röntgenstrahlen ist an eine Unterordnung der photolytischen Wirkungen der Röntgenstrahlung unter das Äquivalentgesetz natürlich nicht zu denken.

557. Der lichtelektrische Effekt. Im Jahre 1887 beobachtete H. Hertz[1441], daß die Funkenentladung eines Induktoriums durch die Bestrahlung der Funkenstrecke mit ultraviolettem Lichte erleichtert wird. W. Hallwachs[1442] erkannte, daß es sich hierbei um eine besondere Art von Lichtwirkung handelt, die in einer Entladung negativ geladener und einer positiven Aufladung elektrisch neutraler metallischer Körper besteht, d. h. um eine „lichtelektrische Wirkung", die nach dem Entdecker ihres Wesens auch Hallwachs-Effekt genannt wird.

Lichtelektrische Wirkungen sind bei einer sehr großen Zahl von Stoffen und in allen Formarten beobachtet worden.[1443] Am genauesten untersucht

[1440] M. Le Blanc und M. Volmer, Ztschr. f. Elektrochem. *20*, 494 (1914).
[1441] Wied. Ann. *31*, 983 (1887).
[1442] Wied. Ann. *33*, 301 (1888).
[1443] Eine ausführliche Darstellung des ganzen Gebietes und eine vollständige Übersicht über die umfangreiche Literatur gibt W. Hallwachs im „Handbuch der Radiologie", Bd. III, S. 245—588 (Akadem. Verlagsges., Leipzig, 1916).

und für die Erkenntnis des Wesens der Lichtelektrizität am wichtigsten ist das Verhalten der Metalle.

Die wesentlichsten Erscheinungen, die hierbei auftreten, sind folgende. Das in eine Metalloberfläche eindringende (darin absorbierte) Licht verursacht das Austreten von Elektronen, die mit verschiedenen Geschwindigkeiten die Metalloberfläche verlassen. Die Maximalgeschwindigkeit, die dabei vorkommt, hängt einerseits von der Natur des Metalles, anderseits von der Frequenz der erregenden Strahlung ab. Wir haben es hier also mit einer Erscheinung zu tun, die ein Analogon zur Erregung sekundärer Kathodenstrahlung durch Röntgenstrahlen (siehe S. 1302) bildet; nur sind die beim lichtelektrischen Effekt erzielten Elektronengeschwindigkeiten entsprechend den viel kleineren Frequenzen des optischen Spektrums bedeutend kleiner als bei der durch Röntgenstrahlen bewirkten Kathodenstrahlung. Infolgedessen macht sich im Falle der Lichtelektrizität eine Größe bemerkbar, die bei der sekundären Kathodenstrahlung ohne Bedeutung ist, nämlich die „Austrittsarbeit", die von der lichtelektrisch wirksamen Strahlung geleistet werden muß, damit das Elektron überhaupt die elektrostatische Anziehung des Restatoms überwindet und von seinem Ablösungsorte bis an die Oberfläche gelangt.

Wenn man die Bewegungsenergie der Elektronen in elektrischem Maße ausdrückt (vgl. Seite 1313), also die Beziehung

$$\frac{m}{2} v^2 = E \cdot e; \quad v = \sqrt{2 E \cdot \frac{e}{m}} = \sqrt{\frac{2}{300} \cdot 5{,}295 \cdot 10^{17} \cdot \sqrt{E}}\ \mathrm{cm\,sec^{-1}} =$$

$$5{,}9 \cdot 10^7 \cdot \sqrt{E}\ \mathrm{cm\,sec^{-1}}\ (E \text{ in Volt})^{1444}$$

einführt, kann man als Maß der Elektronengeschwindigkeit die „Beschleunigungsspannung" E benutzen, d. h. dasjenige Spannungsgefälle, das ein Elektron durchlaufen muß, um die Geschwindigkeit v zu erlangen. Ebenso mißt man die Austrittsarbeit der Elektronen bzw. den von ihr bewirkten Geschwindigkeitsverlust durch einen Spannungswert E'.

Zwischen der Frequenz ν des erregenden Lichtes und der Maximalgeschwindigkeit (in Spannungswert ausgedrückt) der Elektronen besteht eine gesetzmäßige Beziehung, die sich aus der Anwendung der Quantentheorie auf das vorliegende Phänomen ergibt.[1445]

Sie lautet

$$h \cdot \nu = e \cdot (E - E') \text{ (Einsteinsche Gleichung).}$$

Die Anwendung dieser Beziehung gestattet folgende Gesetzmäßigkeiten des lichtelektrischen Effekts vorherzusehen:

1. Bei einem und demselben Metall ($E' = \text{const.}$) steigt die Maximalgeschwindigkeit der Elektronen linear mit der Frequenz des erregenden Lichtes.
2. Die Lichtintensität ist bei demselben Metall und bei konstanter Frequenz ohne Einfluß auf die Maximalgeschwindigkeit; ihre Erhöhung steigert nur die Zahl der austretenden Elektronen (die lichtelektrische Stromstärke).[1446]

[1444] 1 Volt $= \frac{1}{300}$ el.-stat. Einheiten; $\frac{e}{m}$ ($\frac{\text{Ladung}}{\text{Masse}}$ des Elektrons) $= 5{,}295 \cdot 10^{17}$ el.-stat. Einh.

[1445] A. Einstein, Ann. d. Phys. [4] *17*, 132 (1905).

[1446] Die lichtelektrische Stromstärke wächst unter sonst konstanten Bedingungen auch mit der Frequenz des erregenden Lichtes, weil mit der Erhöhung der Maximalgeschwindig-

Diese Folgerungen sind durch das Experiment vollkommen bestätigt worden. Dagegen hat sich eine weitere Folgerung aus der EINSTEINschen Gleichung, nämlich die Abnahme der lichtelektrischen Stromstärke mit steigender Frequenz bei Konstanz der absorbierten Lichtenergie[1446a], bisher experimentell nicht bestätigen lassen.

Der Wert von E′ nimmt ab mit zunehmendem elektropositivem Charakter der Metalle. Daher rückt die langwellige Grenzfrequenz ν_0, d. h. diejenige Frequenz, bei der die Elektronenemission gerade beginnt ($E_0 = E'$), mit zunehmend elektropositivem Charakter immer weiter ins Langwellige hinein.

Der Zusammenhang zwischen dem elektrochemischen Charakter der Metalle und ihrer Grenzwellenlänge (λ_0 in $\mu\mu$) ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Metall	Pt	Cu	Bi	Sn	Zn	Mg	Al	Na
λ_0 ($\mu\mu$)	288	300	330	362	376	382	477	583.

Wie man sieht, ist das im großen und ganzen auch die Reihenfolge der Lösungstensionen (vgl. S. 1109).

Außer dem durch die Linearbeziehung zwischen der Maximalgeschwindigkeit der Elektronen und der Erregungsfrequenz gekennzeichneten normalen lichtelektrischen Effekt gibt es noch einen selektiven Effekt, der auf die Alkalimetalle beschränkt ist und am Auftreten eines Maximums der Erregbarkeit erkannt wird. Das Maximum liegt bei folgenden Wellenlängen:

Na : 340 $\mu\mu$; K : 430 $\mu\mu$; Rb : 470 $\mu\mu$.

Ob der normale oder der selektive Effekt hervorgerufen wird, hängt von der Lage der Polarisationsebene des Lichtes zur Einfallsebene ab. Der selektive Photoeffekt ist von überragender Stärke.

Die lichtelektrischen Wirkungen lassen sich in ausgezeichneter Weise zu photometrischen Messungen verwenden. Dieses Verfahren übertrifft hinsichtlich der Empfindlichkeit im Gebiete der kurzwelligen Strahlung jede andere Meßmethode. Dabei wird der lichtelektrische Strom durch angelegte Spannungen, welche die aus dem Metall austretenden Elektronen beschleunigen, verstärkt.[1447]

558. Galvanische Photoketten. Manche Elektroden zeigen eine Abhängigkeit ihres Potentials von der Belichtung. Hiernach ergibt sich die Möglichkeit, „Photoketten“ aus zwei gleichen Elektroden herzustellen, von denen die eine im Dunkeln gehalten, die andere bestrahlt wird. Ihre elektromotorische Kraft ist unter sonst gleichen Bedingungen von der Intensität der Bestrahlung abhängig und steigt mit dieser an. Die von einer solchen Kette gelieferte elektrische Energie wird ohne Zweifel der aufgenommenen strahlenden Energie entnommen. Letztere ruft an der bestrahlten Elektrode Veränderungen irgendwelcher Art hervor, die elektromotorische Wirkungen im Gefolge haben.

keit auch die Zahl der Elektronen wächst, welche die zum Austritt erforderliche kritische Geschwindigkeit besitzen (Analogon zur Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks).

[1446a] Es kommt auf die Zahl der absorbierten Lichtquanten $h \cdot \nu$ an; diese nimmt aber bei gegebenem Energiebetrage mit wachsendem ν ab.

[1447] Näheres über Grundlagen und Technik der Methode in der ausgezeichneten kleinen Monographie von H. GEITEL, Photoelektrische Meßmethoden (ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 1, Lief. 40; Urban und Schwarzenberg, Berlin-Wien, 1921). H. VON HALBAN und Mitarbeiter, Ztschr. f. physik. Chem. *96*, 214 (1920); *100*, 208 (1922).

Der galvanische Photoeffekt wurde 1839 von E. Becquerel[1448] entdeckt (daher auch Becquerel-Effekt genannt), und zwar an Silberelektroden, die mit einer Schicht von Halogensilber überzogen waren. Er ist später auch bei einer Reihe anderer Elektroden beobachtet worden und Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen.[1449] Durch manche Beobachtungen wird die Annahme nahegelegt, daß dem Phänomen lichtelektrische Effekte zugrundeliegen; andere Beobachtungen sprechen aber wieder dagegen, so die Erfahrung, daß der Sinn der Potentialänderung z. T. dem bei einer einfachen photoelektrischen Wirkung zu erwartenden entgegengesetzt ist.

Eine endgültige, befriedigende Deutung aller hierher gehörigen Erscheinungen steht noch aus.

Die beobachteten Potentialänderungen sind zuweilen sehr beträchtlich, bis zu mehreren Dezivolt.

C. Aufspeicherung strahlender Energie mit anschließender Selbstentladung: Phosphoreszenz.

559. Fluoreszenz und Phosphoreszenz.[1450] Zahlreiche Stoffe zeigen die Fähigkeit, die von ihnen absorbierte strahlende Energie z. T. wieder als zerstreute Strahlung zu emittieren. Diese durch Licht angeregte Emission heißt allgemein Photolumineszenz.

Sieht man von der aus einzelnen Linien und Liniengruppen bestehenden Resonanzstrahlung der elementaren Gase ab, einem Vorgange, bei dem sich die erregende Strahlungsfrequenz selbst neben anderen, mit ihr durch Serienbeziehungen verknüpften, im allgemeinen niederen Frequenzen im reemittierten Lichte vorfindet, so läßt sich die Photolumineszenz in Fluoreszenz und Phosphoreszenz einteilen. Beiden Erscheinungen gemeinsam ist die Eigentümlichkeit, daß die Frequenzen des Lumineszenzlichtes niedriger sind als die des erregenden. Für die Fluoreszenz insbesondere ist diese Gesetzmäßigkeit unter dem Namen der Stokesschen Regel[1451] bekannt. Bestimmte Frequenzbeziehungen zwischen absorbierter und emittierter Strahlung sind sonst nicht gefunden worden. Die Grundlage des Phänomens ist auch augenscheinlich weit komplizierter als bei dem durch die Bohrsche Theorie umfaßten Vorgange der Resonanzstrahlung. Das Lumineszenzlicht der fluoreszierenden und der phosphoreszierenden Stoffe besteht im allgemeinen aus vielfach verwaschenen Banden, die häufig nicht auflösbar sind, nur in besonderen Fällen aus scharfen Linien, z. B. bei der Fluoreszenz der Gase und einiger krystallisierter Stoffe.

Eine ganz scharfe Grenze zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz läßt sich nicht ziehen. Für gewöhnlich wird als Unterscheidungsmerkmal

---

[1448] Compt. rend. *9*, 145; 561 (1839); *13*, 198 (1841); Ann. chim. phys. [3] *32*, 176 (1851); *56*, 99 (1859).

[1449] Vgl. z. B. H. Luggin, Ztschr. f. physik. Chem. *14*, 385 (1894); *23*, 577 (1897); M. Wilderman, ebenda *52*, 209 (1905); *59*, 553; 703 (1907); *60*, 70 (1907); A. Goldmann, Ann. d. Phys. [4] *27*, 449 (1908); E. Baur, Ztschr. f. physik. Chem. *63*, 683 (1908); *72*, 323 (1910); A. Samsonow, Ztschr. f. wiss. Photogr. *11*, 33 (1913); H. Kochan, Jahrb. d. Radioakt. *2*, 186 (1905).

[1450] Hinsichtlich aller Einzelheiten, namentlich auch in theoretischer Beziehung, sei auf das vortreffliche Buch von P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie (Springer, Berlin, 1921) hingewiesen. Dort findet sich auch die neuere Literatur.

[1451] G. G. Stokes, Phil. Trans. *142*, 463 (1852); *143*, 385 (1853); Pogg. Ann. *87*, 480 (1852); Erg.-Bd. IV, 177 (1854).

betrachtet, daß erstere nur während der Bestrahlung auftritt und sie nicht meßbar überdauert (Abklingungszeit von der Größenordnung 10^{-8} Sekunden), letztere dagegen noch nach dem Aufhören der Bestrahlung vorhanden ist und erst allmählich abklingt. Die Wesensverwandtschaft beider Phänomene erhellt jedoch aus der Tatsache, daß phosphoreszierende Stoffe während der Bestrahlung in ihrem Phosphoreszenzlichte gleichzeitig fluoreszieren und anderseits Fluoreszenz in manchen Fällen in Phosphoreszenz übergeht, wenn der vorher flüssige fluoreszierende Körper in den festen oder wenigstens starren Zustand übergeführt wird. Außerdem bestehen hinsichtlich der Abklingungsgeschwindigkeit der Phosphoreszenz sehr große Unterschiede, die durch Temperatureinflüsse weitgehend vergrößert oder auch verkleinert werden können. Da nun Abkühlung die Dauer des Abklingens verlängert, so zeigen bei tiefen Temperaturen auch solche Stoffe Nachleuchten, die eine bei gewöhnlicher Temperatur unmeßbar schnell abklingende Photolumineszenz besitzen. Man sieht also, daß die Grenze zwischen den beiden Phänomenen durchaus fließend ist.

Phosphoreszenz tritt nur an festen oder wenigstens starren Systemen auf, während Fluoreszenz außerdem auch bei Flüssigkeiten und Gasen beobachtet wird.

Das Fluoreszenzlicht der Gase zeigt Polarisationserscheinungen, dasjenige der flüssigen und der starren Systeme, ebenso wie das Phosphoreszenzlicht, dagegen niemals, auch wenn die absorbierte Strahlung polarisiert war.

560. Besonderheiten der Phosphoreszenz. Theoretisches. Die Intensität des Phosphoreszenzlichtes steigt mit derjenigen der erregenden Strahlung, jedoch nicht unbeschränkt, sondern erreicht schließlich (wenigstens bei den weiter unten noch zu besprechenden Leuchtmassen) einen Maximalwert (Sättigungsintensität). Es wird also nur ein bestimmter Höchstbetrag an strahlender Energie aufgenommen und gespeichert.

Die Intensität der Ausstrahlung hängt unter sonst gleichen Bedingungen von der Temperatur ab: Erwärmung erhöht, Abkühlung erniedrigt sie. Im ganzen bleibt der Betrag der ausgestrahlten Energie konstant, d. h. bei niederen Temperaturen verlängert sich die Dauer der Ausstrahlung in demselben Maße, wie sich die Intensität verringert. Das Abklingen der Strahlung erfolgt nach einer komplizierten logarithmischen Funktion und erinnert an den Ablauf chemischer Reaktionen. Bei sehr weit getriebener Abkühlung nimmt die Intensität des Phosphoreszenzleuchtens schließlich praktisch bis auf Null ab, d. h. das Abklingen wird unendlich langsam. Es ist möglich, daß sich manche Fälle von Thermolumineszenz durch die Überschreitung einer solchen „Trägheitsgrenze“ erklären, also in der durch genügende Temperaturerhöhung ermöglichten Entladung aufgespeicherter strahlender Energie bestehen.

Zur Erregung ist vorwiegend das kurzwellige Spektralgebiet befähigt, insbesondere das Ultraviolett. Strahlung von größerer Wellenlänge, namentlich Rot und Ultrarot, verkürzt die Dauer der bereits im Gange befindlichen Phosphoreszenz, teils durch direkte Auslöschung, teils durch Beschleunigung des Ablaufes. Eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinung fehlt noch.

Die Phosphoreszenzstrahlung reicht nur wenig über das langwellige Ende des sichtbaren Spektrums hinaus; die größte beobachtete Wellenlänge ist $\lambda = 915\ \mu\mu$.

Die Ausbeute der absorbierten Lichtenergie in Gestalt von Phosphoreszenzlicht ist praktisch quantitativ.

Die bekanntesten und bestuntersuchten Beispiele phosphoreszierender Stoffe sind die Erdalkalisulfid-„Phosphore", Mischungen von Erdalkalisulfiden mit kleinen Mengen von Schwermetallsulfiden. Die Kenntnis solcher Leuchtmassen in Europa reicht bis in den Anfang des 17. Jahrhunderts zurück (V. Casciarolos Bologneser Leuchtsteine).[1452] Den Ostasiaten waren derartige Produkte wahrscheinlich schon viel früher bekannt. In Gestalt der Balmainschen Masse[1453] haben sie eine gewisse Bedeutung als im Dunkeln (allerdings nicht allzulange) nachleuchtende Anstrichfarben gewonnen.

Die theoretische Deutung des Phosphoreszenzphänomens stützt sich vornehmlich auf die Untersuchungen P. Lenards und seiner Mitarbeiter.[1454]

Es kann nach dem ganzen Bilde der Phosphoreszenzvorgänge kein Zweifel darüber herrschen, daß die Wirkung der Bestrahlung in chemischen Veränderungen der phosphoreszenzfähigen Stoffe besteht, und daß die Phosphoreszenz eine Chemilumineszenz des Rückverwandlungsvorganges darstellt. Im wesentlichen ähnlich dürfte die Sachlage auch beim Fluoreszenzphänomen sein, nur daß hier die Bedingungen fehlen, welche eine relativ langdauernde Erhaltung des Produktes der Photolyse ermöglichen. In diesem Sinne ist es verständlich, daß die Phosphoreszenz auf starre Systeme beschränkt ist; denn die Molekularzusammenstöße in gasförmigen und in flüssigen Körpern erleichtern die Rückverwandlung und verkürzen damit das Abklingen bis zur Unmeßbarkeit (Fluoreszenz). Auch der Temperatureinfluß gewinnt so eine anschauliche Bedeutung.

Welcher Art die photochemischen Prozesse sind, die sich unter der Wirkung der erregenden Strahlung vollziehen, ist noch nicht vollkommen sicher. Man braucht dabei nicht an vollendete chemische Umsetzungen im engeren Sinne zu denken. Es genügt vielmehr die Annahme von Elektronenverschiebungen, die aus dem Elektronensystem eines Atoms in das eines anderen, demselben Molekularkomplexe angehörigen, führen. Auch solche Prozesse darf man ja als chemische Vorgänge im weiteren Sinne bezeichnen. Auf Einzelheiten der Vorstellungen, die sich mit dem Mechanismus der Elektronenverschiebungen und der Rückkehr der Elektronen in ihre Ausgangslage beschäftigen, kann hier nicht näher eingegangen werden. Sicher erscheint jedenfalls, daß Hinweg und Rückweg nicht identisch sind; andernfalls wäre ja die Verschiedenheit der Frequenzen von erregender Strahlung und Phosphoreszenzstrahlung unverständlich.

Ein phosphoreszenzfähiger Stoff ähnelt also einem Akkumulator, der elektrische Energie in chemischer Form speichert und unter Rückverwandlung in elektrische Energie wieder abgibt. Nur schließt sich im Falle des „Lichtakkumulators" der Entladungsvorgang unmittelbar an die Aufladung an (Selbstentladung). Es wäre von großer praktischer Bedeutung, wenn Systeme gefunden würden, die von diesem Mangel frei sind, deren Entladung also willkürlich vorgenommen und wieder abgestellt werden kann. In gewissem Sinne ist das ja auch bei den phosphoreszierenden Stoffen möglich, und zwar mit Hilfe des oben erörterten Temperatureinflusses. Aber dieses Mittel zur Regelung der Abklingungsgeschwindigkeit ist unbequem und technisch jedenfalls unbrauchbar.

[1452] Geschichtliche Daten finden sich ausführlich bei L. Vanino, Die künstlichen Leuchtsteine (Winter, Heidelberg, 1906).

[1453] Vgl. Dingl. Polyt. Journ. *241*, 400 (1881).

[1454] Siehe P. Pringsheim l. c. (Fußnote 1450), S. 192.

III. Abteilung.

Radiochemie.

(Die Beziehungen zwischen chemischer Umwandlung und Korpuskularstrahlung.)

A. Chemische und ultrachemische Vorgänge als Quellen der Korpuskularstrahlung.

561. Einige Grundbegriffe. Nach dem bisherigen wissenschaftlichen Sprachgebrauche galten als chemische Vorgänge solche, bei denen Bindungen zwischen Elementaratomen entstehen oder gelöst werden, die Atome an sich aber unverändert bleiben. Diese Begriffsbestimmung ist nach den neueren Anschauungen nicht richtig oder wenigstens unbequem. Im Lichte der neueren Atomforschung erscheint nämlich das Elementaratom nicht mehr als ein unvergängliches und unveränderliches Gebilde, sondern als ein Mikrokosmos, das in seinem Planetensystem (Elektronengebäude) oder auch in seinem Zentralkörper (Kern) vorübergehende oder dauernde Veränderungen durchmacht, ja einen vollkommenen Zerfall erleiden kann. Veränderungen im Elektronengebäude der beteiligten Atome treten zweifellos auf, wenn Atome sich vereinigen oder voneinander lösen. Die Verlagerung der Bahnen gewisser Elektronen an der Oberfläche des Elektronensystems bedingt ja geradezu, wie an anderer Stelle noch eingehend dargelegt werden wird, den Zusammenhalt der Atome in der Molekel, und bei deren Zerfall in freie Atome fallen auch die Elektronen, denen die Herstellung der „chemischen Bindung" oblag („Valenzelektronen"), in die für die Elektronengebäude der freien Atome charakteristischen Bahnen zurück.

Man könnte geneigt sein, überhaupt jede Verlagerung von Elektronen im Atom als chemischen Vorgang anzusprechen, auch wenn dieser Prozeß sich in isolierten Atomen vollzieht; denn es werden in der Tat gewisse wesentliche Eigenschaften (z. B. Raumerfüllung, Strahlungsvermögen, Reaktionsfähigkeit) durch derartige Störungen des Normalzustandes verändert. Besser und mit größerer Berechtigung wird man aber in solchen Fällen von physikalischen Vorgängen sprechen, da wohl der Energiezustand — und auch dieser immer nur vorübergehend —, nicht aber der Materialbestand des Atoms und auch nicht die charakteristische Anordnung der Aufbauelemente im Atom verändert wird. Demnach würde man die Ausbildung „Bohrscher Zustände" als physikalischen Vorgang aufzufassen haben; dagegen muß die Ionisation, weil dabei ein Verlust oder Gewinn von Elektronen des Elektronengebäudes, also eine Änderung des Materialbestandes im Atom, eintritt, als chemischer Vorgang gelten. Allgemein wird man jede Änderung der Zahl der Elektronen in der Hülle (im Gegen-

satze zum Kern) des Atoms, sowie jede dauernde und einschneidende Änderung ihrer Bahnen als chemischen Vorgang anzusehen haben, weil mit derartigen Prozessen wesentliche Eigenschaftsänderungen — also Stoffänderungen — verknüpft sind.

Den chemischen Prozessen, die sich in der Elektronenhülle abspielen, stehen gegenüber solche Vorgänge, bei denen der Atomkern Veränderungen erfährt. Bis vor wenigen Jahren kannte man derartige Reaktionen nur in Gestalt der ohne unser Zutun und unbeeinflußt von äußeren Versuchsbedingungen ablaufenden radioaktiven Zerfallsprozesse. Neuerdings aber ist es gelungen, Atomkerne gewaltsam zu zertrümmern und damit das chemische Ergebnis des radioaktiven Zerfalls in gewisser Hinsicht willkürlich nachzuahmen. Auf diese Vorgänge wird an anderer Stelle noch einzugehen sein. Die „Chemie" der Kernreaktionen ist so grundlegend verschieden von derjenigen der gewöhnlichen chemischen Reaktionen, steht in allem in so starkem Gegensatze zu ihnen, daß man es hier gewissermaßen mit einer Chemie von ganz anderer „Größenordnung" zu tun hat. Wir wollen daher zur Kennzeichnung der an Atomkernen erfolgenden stofflichen Änderungen den Ausdruck „ultrachemisch" benutzen. Ultrachemie ist also die Chemie der Kernreaktionen.

562. Elektronenemission bei chemischen Reaktionen. Bei einer Reihe chemischer Vorgänge ist das Auftreten elektrischer Leitfähigkeit in gasförmigen Medien beobachtet worden. Der am längsten bekannte und am meisten untersuchte Fall ist derjenige der „Phosphorluft".[1455] Es handelt sich dabei um elektrisches Leitvermögen von Luft oder sonstigen sauerstoffhaltigen Gasmischungen, die in Berührung mit weißem Phosphor gebracht worden und mit diesem in Reaktion getreten sind. Leitvermögen bei Gasen wird nun stets auf das Vorhandensein von Gasionen oder freien Elektronen zurückgeführt, und dieses wird vermutlich im vorliegenden Falle, wie auch in den sonst noch bekannten Fällen, auf der Abgabe von Elektronen bei einer der in Frage kommenden chemischen Reaktionen beruhen. Das Leitvermögen der Phosphorluft entsteht im Zusammenhange mit der uns als lumineszent bekannten (siehe S. 1320) Oxydation des Phosphortrioxyds. Auch einige organische Verbindungen senden bei der Reaktion mit Sauerstoff Elektronen aus.[1456]

Am interessantesten ist aber wohl die Elektronenemission bei chemischen Reaktionen zwischen Metallen und allerlei gasförmigen Reagentien (Haber-Just-Effekt).[1457] Hier bedürfen nämlich die Elektronen, um aus dem Metall austreten zu können, eines beschleunigenden Potentials (einer negativen Beladung des Metalls). Sie werden also normalerweise durch elektrische Kräfte im Metall zurückgehalten. Es handelt sich dabei augenscheinlich um die uns vom lichtelektrischen Effekt (s. S. 1358) her bekannte „Austrittsarbeit", und es ist sehr wohl verständlich, daß die Energie gewöhnlicher chemischer Prozesse nicht hinreicht, um Elektronen mit solcher Anfangsgeschwindigkeit zu entsenden, daß sie die Austrittsarbeit überwinden können. Man kann

---

[1455] Siehe insbesondere den zusammenfassenden Bericht von F. Harms, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. *1*, 291 (1904); ferner R. Schenck und Mitarbeiter, Ber. d. d. Chem. Ges. *39*, 1506 (1906); W. P. Jorissen und Mitarbeiter, Chem. Weekbl. *6*, 931 (1909); Chem. C.-B. *1910*, I, 992.

[1456] W. P. Jorissen und J. A. Vollgraff, Ztschr. f. physik. Chem. *90*, 553 (1915).

[1457] F. Haber und G. Just, Ann. d. Phys. [4] *30*, 411 (1909); *36*, 308 (1911); Physik. Ztschr. *12*, 1035 (1911); Ztschr. f. Elektrochem. *20*, 483 (1914).

sich davon überzeugen, indem man berechnet, welche Frequenz nach dem EINSTEINschen Äquivalentgesetze der verfügbaren chemischen Energie entspricht, und diese Frequenz nach der EINSTEINschen Theorie des HALLWACHS-Effektes auf Elektronengeschwindigkeit umrechnet.

Übrigens zeigt der HABER-JUST-Effekt insofern auch enge innere Beziehungen zum lichtelektrischen Effekt, als er durch Bestrahlung des Metalls eine Verstärkung erfährt und zwar bis auf Beträge, die weit über den bei einfacher Superposition von chemischer und photoelektrischer Elektronenemission zu erwartenden Werten liegen.

563. Korpuskularstrahlung bei ultrachemischen Vorgängen (radioaktiven Zerfallsreaktionen). Allgemeines. Im Jahre 1896 machte H. BECQUEREL die grundlegende Entdeckung, daß Uranverbindungen Strahlen aussenden, die Gase elektrisch leitend machen und durch lichtundurchlässige Hüllen hindurch auf photographische Platten einwirken. In der Folge wurde erkannt, daß es sich hierbei um eine Gruppe von Erscheinungen handelt, die nicht nur auf das Uran beschränkt, sondern gemeinsame Eigentümlichkeit aller „radioaktiven" Stoffe ist, von denen das Uran nur der zuerst bekannt gewordene Vertreter ist. Ihrer Fähigkeit, „BECQUEREL-Strahlen" auszusenden, verdankt denn auch jene Klasse von Stoffen ihren Namen, insbesondere das glänzendste Beispiel eines radioaktiven Stoffes, das Radium selbst.

Über ein Jahrzehnt lang standen die Erscheinungen der Radioaktivität im Vordergrunde des wissenschaftlichen Interesses, und Forscher ersten Ranges bemühten sich um die Enträtselung des zunächst überaus geheimnisvoll und unverständlich anmutenden Phänomens. Als Bahnbrecher auf diesem Gebiete wissenschaftlicher Forschung sind in erster Linie das Ehepaar P. und M. CURIE, sowie E. RUTHERFORD und F. SODDY zu nennen. Fast unübersehbar schwoll die Literatur über diesen Gegenstand und seine Nachbargebiete an.[1458]

Schien anfangs die Abgabe ungewöhnlich großer Energiemengen durch „Radiopräparate" ohne erkennbare chemische Veränderung im Widerspruche zum Gesetze von der Erhaltung der Energie zu stehen, anderseits im periodischen System kein Platz zu sein für die meisten Vertreter der genannten Klasse von Elementen, so beseitigte später die RUTHERFORD-SODDYsche Theorie des Atomzerfalls (1902) in glänzender Weise alle energetischen Schwierigkeiten, und die Einordnung ins periodische System gelang zwanglos mit Hilfe des Begriffes der Isotopie (SODDY 1913). Der Sitz der Vorgänge, deren

---

[1458] Auf die Erwähnung von Einzelabhandlungen wird in diesen Kapiteln im allgemeinen verzichtet, da wir ausgezeichnete zusammenfassende Darstellungen des Gebietes aus berufenster Feder besitzen. Von größeren Werken seien genannt: Frau P. CURIE, Die Radioaktivität (übersetzt von B. FINKELSTEIN), 2 Bde. (Akad. Verlagsges., Leipzig, 1911/12); E. RUTHERFORD, Die Radioaktivität (deutsch von E. ASCHKINASS, Springer, Berlin, 1907); E. RUTHERFORD, Radioaktive Umwandlungen (übersetzt von M. LEVIN, Vieweg, Braunschweig, 1907); E. RUTHERFORD, Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen, Bd. II des Handbuches der Radiologie von E. MARX (Akad. Verlagsges., Leipzig, 1913); ST. MEYER und E. v. SCHWEIDLER, Radioaktivität (Teubner, Leipzig und Berlin, 1916); F. SODDY, Die Natur des Radiums (übersetzt von G. SIEBERT, Barth, Leipzig, 1909); F. SODDY, Die Chemie der Radio-Elemente, 2 Teile (deutsch von M. IKLÉ, Barth, Leipzig, 1912/14). Eine vortreffliche Einführung in die Lehre von der Radioaktivität und dem Atomzerfall sowie in die neueste Atomtheorie gibt die Broschüre von K. FAJANS, Radioaktivität, 4. Aufl. (Sammlung Vieweg, Heft 45, Braunschweig, 1922).

Begleiterscheinungen die radioaktiven Wirkungen sind, wird seit Aufstellung des Rutherford-Bohrschen Atommodells in den Atomkern verlegt, nachdem schon frühzeitig festgestellt worden war, daß es sich bei der Radioaktivität um Atomeigenschaften handelt, die von etwaigen chemischen Bindungen zwischen Radioatomen und anderen Atomen nicht beeinflußt werden.

Ursprung der Strahlungserscheinungen radioaktiver Stoffe sind also Vorgänge in den Atomkernen, und zwar Zerfallsreaktionen, d. h. nach unserer Einteilung ultrachemische Prozesse.

564. Die Bestandteile der Becquerel-Strahlung, ihre Unterscheidung, Trennung und Messung. Die von einem Präparat eines radioaktiven Stoffes, wie Uran, Radium oder Thorium, ausgesandte Strahlung setzt sich aus mehreren Bestandteilen zusammen (gemischte Strahlung). Durch die Einwirkung eines Magnetfeldes läßt sie sich in drei wesensverschiedene Anteile spalten: in zwei Arten von Korpuskularstrahlung und eine elektromagnetische Strahlung. Erstere, α- und β-Strahlung genannt, werden in entgegengesetzten Richtungen abgelenkt und erweisen sich dadurch als aus positiven (α-Strahlung) bzw. negativen (β-Strahlung) Korpuskeln zusammengesetzt. Die α-Strahlen werden bedeutend weniger abgelenkt als die β-Strahlen. Die quantitative Bestimmung des Verhältnisses der Ladung zur Masse mit elektrodynamischen Methoden hat gelehrt, daß die β-Strahlen aus bewegten Elektronen bestehen (wie die Kathodenstrahlen), während die α-Strahlen positiv geladene Masseteilchen sind, und zwar nach dem Ergebnis besonderer Untersuchungen Heliumatome, welche je zwei Einheiten positiver Elektrizität tragen, d. h. nach der neueren Atomtheorie Heliumatome, denen die zum neutralen Atom gehörigen beiden Elektronen fehlen: freie Helium-Atomkerne. Beide Arten von Korpuskeln bewegen sich mit großen Geschwindigkeiten, wie bereits im Kapitel 540 erörtert wurde.

Die elektromagnetische Strahlung, die sich in den Becquerel-Strahlen vorfindet und γ-Strahlung genannt wird, unterliegt zum Unterschiede von den beiden Korpuskularstrahlen-Arten der ablenkenden Wirkung eines Magnetfeldes nicht. Sie ist als Röntgenstrahlung von großer Härte (hoher Frequenz) erkannt und auch spektral zerlegt worden.

Alle drei Bestandteile der Becquerel-Strahlung sind ausgezeichnet durch die Fähigkeit, Gase elektrisch leitend zu machen, zu ionisieren. Am stärksten ist diese Wirkung bei den α-Strahlen ausgeprägt, schwächer bei den β-Strahlen und noch schwächer bei den γ-Strahlen. Elektrisch geladene, isolierte Körper, in deren Umgebung die Luft von Becquerel-Strahlen durchsetzt wird, verlieren aus diesem Grunde allmählich ihre Ladung durch Abfluß nach der Erde. Hierauf beruht die Erkennung und quantitative Messung der Becquerel-Strahlen mit Hilfe eines Elektroskops. Anderseits übertragen α- und β-Strahlen beim Auftreffen auf metallische Leiter ihre Ladung auf diese und können daher auch an der Vermehrung gleichsinniger und Verminderung entgegengesetzter Ladungen auf Elektroskopen erkannt und gemessen werden.

Da Gasionen, welche beim Zusammenstoß der Korpuskeln mit Atomen oder Molekeln eines Gases oder bei der Absorption von γ-Strahlen durch Gase entstehen, als Keime für die Ausscheidung von Nebeltröpfchen aus übersättigten Dämpfen dienen können, läßt sich der Weg dieser Strahlen

innerhalb eines Gases, das an geeigneten Dämpfen übersättigt ist, mit Hilfe der entstehenden Nebelspuren sichtbar machen (Methode von C. T. R. Wilson). Hierbei erscheint die Bahn eines α-Teilchens im wesentlichen als gerader Strich, während die β-Teilchen — insbesondere bei der auf der Bahn eines γ-Strahles entstehenden, sekundären β-Strahlung — knäuelartig verschlungene Spuren hinterlassen.

In der Wirkung auf die photographische Platte sind wiederum die α-Strahlen den beiden anderen Strahlenarten unterlegen.

α-Strahlen verursachen beim Auftreffen auf gewisse krystallisierte Stoffe (besonders Diamant und Sidot-Blende[1459]) ein Aufleuchten, das, wie die Betrachtung mit dem bewaffneten Auge zeigt, aus den Lichtemissionen zahlreicher, in fortwährendem Wechsel entstehender und wieder vergehender Lichtpünktchen besteht. Es handelt sich dabei um einzelne Lichtblitze (Szintillationen), deren jeder dem Aufschlagen eines α-Teilchens auf das empfindliche Präparat entspricht. Das schöne Phänomen („Spintheroskop" von W. Crookes[1460]) kann dazu dienen, α-Teilchen abzuzählen. Das getroffene Präparat läßt allmählich unter Verfärbung in seiner Empfänglichkeit nach. Die Dauer des einzelnen Lichtblitzes ist zu nur etwa $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ sec bestimmt worden.

β- und γ-Strahlen rufen in zahlreichen Stoffen Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzerscheinungen hervor. Hierzu gehören viele krystallisierte Mineralien, wie Willemit, Scheelit, Diamant, ferner Präparate wie Sidotblende, Bariumplatincyanür, Magnesiumplatincyanür, Salipyrin (dieses gegen α-Strahlen vollkommen unempfindlich) u. a.

Hochradioaktive Substanzen, vor allem reine, wasserfreie Radiumsalze, sind selbstleuchtend, d. h. sie werden durch ihre eigenen Strahlen zur Lumineszenz angeregt.

Zur näheren Kennzeichnung der verschiedenen Arten von Strahlen in der Becquerel-Strahlung dient endlich auch ihr Verhalten beim Durchgange durch materielle Medien, auf das schon im Kapitel 541 eingegangen wurde.

α-Strahlen werden durch die Länge des Weges (in cm) charakterisiert, den sie in trockener Luft von 15° und 760 mm Druck vom Ursprungsorte bis zum Punkte des gleichzeitigen Verschwindens aller ihrer besonderen Wirkungen zurücklegen: Reichweite ($R_{15°}^{760}$). Die Reichweite steigt proportional der absoluten Temperatur und dem reziproken Werte des Druckes, d. h. sie ist umgekehrt proportional der Dichte der Luft. Von dichteren Medien, insbesondere Metallen, werden α-Strahlen schon in sehr dünner Schicht vollkommen zurückgehalten.

β- und γ-Strahlen werden am zweckmäßigsten durch die „Halbierungsdicke" (D) gekennzeichnet, d. h. durch die Dicke derjenigen Schicht von Aluminium oder Blei (in cm), welche die Intensität der Strahlung gerade auf die Hälfte herabsetzt. Diese ist bei den durchdringendsten γ-Strahlen

---

[1459] Nach T. Sidot [Compt. rend. *62*, 999; *63*, 188 (1866)] durch Sublimation gewonnener künstlicher Wurtzit (hexagonal krystallisiertes Zinksulfid).

[1460] Es besteht kein Anlaß, die anglisierte Form „Spintheriskop" zu übernehmen; die griechische Bezeichnung für „Funke" heißt σπινθήρ, Gen. σπινθῆρος. Sehr geeignet zur Beobachtung und Demonstration des Phänomens ist auch ein im Handel unter dem Namen „Thoran" erhältliches, zur Herstellung selbstleuchtender Zeichen (auf Uhren usw.) benutztes Thoriumpräparat. Man betrachtet eine kleine Probe des Pulvers zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Mikroskop bei mäßiger Vergrößerung mit gut ausgeruhtem Auge (im Dunkelzimmer).

stets sehr viel größer als bei den gleichzeitig emittierten β-Strahlen, d. h. γ-Strahlen besitzen ein viel höheres Durchdringungsvermögen als β-Strahlen gleicher Herkunft.

Daneben kann man Korpuskularstrahlen auch durch ihre Anfangsgeschwindigkeit, γ-Strahlen auch durch ihre Schwingungszahl oder durch ihre Wellenlänge (λ) kennzeichnen.

Auf Grund ihres verschiedenen Durchdringungsvermögens lassen sich die verschiedenen Bestandteile der Becquerel-Strahlung durch Vorschaltung geeigneter absorbierender Schichten in gewissem Umfange voneinander trennen, d. h. es läßt sich durchdringendere Strahlung von weniger durchdringender befreien (Methode der „Filtration").

Zur Messung der Intensität der verschiedenen Arten von Becquerel-Strahlen, sowie zur Abzählung der einzelnen Korpuskeln in der α- und β-Strahlung dienen in erster Linie die elektrischen Verfahren, die sich auf die Ionisationswirkung und auf die Übertragung von Ladungen gründen. Zur Abzählung von α-Partikeln kann auch das Szintillationsphänomen dienen. Ferner gestatten sowohl die Fluoreszenzerregung als auch insbesondere die photographische Wirkung der β- und γ-Strahlen quantitative Bestimmungen.

Die einzelnen Arten von Strahlungen radioaktiver Substanzen erweisen sich im allgemeinen auch ihrerseits wiederum als nicht einheitlich, sondern komplex. Es kommen also z. B. α-Strahlen von verschiedener Reichweite oder β- bzw. γ-Strahlen von verschiedenem Durchdringungsvermögen gleichzeitig vor. Im ersteren Falle beruht das auf dem gleichzeitigen Vorhandensein verschiedener Radioelemente. Gelingt deren Trennung, dann wird damit auch die α-Strahlung homogen. Die β- und γ-Strahlung ist vielfach auch beim Vorliegen nur einer einzigen Art von radioaktiver Umwandlung komplex; Durchdringungsvermögen bzw. Schwingungszahlen bewegen sich dann innerhalb bestimmter Grenzen und zeigen einzelne bevorzugte Werte. Die Zerlegung der β-Strahlung durch elektrodynamische Wirkungen (Ablenkung durch magnetische und elektrische Felder) und der γ-Strahlung durch das Verfahren der Röntgenspektroskopie liefert Spektren mit einzelnen ausgezeichneten D- bzw. λ-Werten. Beide Gruppen von Komplexerscheinungen stehen in ursächlichem Zusammenhange miteinander.

In überaus mühsamer und schwieriger Arbeit ist es der Forschung gelungen, die verschiedenen in den natürlichen Radiopräparaten nebeneinander verlaufenden radioaktiven Einzelprozesse im wesentlichen voneinander zu unterscheiden, indem die Radioelemente voneinander getrennt und einzeln untersucht wurden. Wir kennen daher jetzt mit ziemlich großer Sicherheit die charakteristischen Konstanten der Umwandlungen, welche die einzelnen Radioelemente durchmachen, und der zugehörigen Strahlungen.

565. Der Atomzerfall und die Zuordnung der verschiedenen Strahlungsarten zu seinen einzelnen Phasen. Sonstige Besonderheiten der ultrachemischen Prozesse. Nach unserer gegenwärtigen Kenntnis beruht der Gesamtkomplex der radioaktiven Erscheinungen auf dem in mehreren Phasen oder Stufen erfolgenden Zerfall der Atome eines Ausgangs- (Stamm-)Elements. Jede einzelne Zerfallsstufe geht unter Aussendung bestimmter Arten von Strahlung vor sich, und zwar meist von α-Strahlung oder von β-Strahlung, seltener von beiden Arten gemeinsam; die γ-Strahlung tritt im wesentlichen als Begleiterscheinung intensiver β-Strahlung auf. Aus dem Stammelement entsteht unter Korpuskularstrahlung

ein Zerfallsprodukt, aus diesem ein weiteres und so fort, bis schließlich ein stabiles Endprodukt vorliegt. Dieses hat also eine ganze „Ahnenreihe", und man spricht daher von Familien und Stammbäumen der Radioelemente.

Wenn man die einzelnen Radioelemente isoliert, so kann man die Begleiterscheinungen jeder einzelnen Zerfallsphase rein beobachten und feststellen, in welchem Umfange jedes der vorhandenen Zerfallsprodukte an der gemischten Gesamtstrahlung des natürlichen Mischsystems aller Mitglieder derselben Familie beteiligt ist.

Zur Kennzeichnung der einzelnen Zerfallsphasen und damit auch der Radioelemente, deren Zerfall in jeder einzelnen Phase erfolgt, dient als wichtiges Merkmal die Art und Geschwindigkeit der ausgesandten Korpuskularstrahlung sowie die Frequenz (bzw. das Durchdringungsvermögen) der sie etwa begleitenden γ-Strahlung. Man teilt die Radioelemente geradezu in α-Strahler und β-Strahler ein.

Bei den β-Strahlen wird ferner zwischen solchen unterschieden, die aus Kernelektronen bestehen, und solchen, deren Korpuskeln aus der Elektronenhülle des Atoms stammen. Von der Bedeutung dieses Unterschiedes wird an anderer Stelle die Rede sein.

Der großen Geschwindigkeit der beim Atomzerfall ausgesandten Korpuskeln[1461] und der hohen Frequenz der γ-Strahlen entsprechen sehr bedeutende Beträge von mechanischer Energie, die bei derartigen ultrachemischen Reaktionen frei werden, oder, wenn die Energie der Strahlung durch Absorption vernichtet wird, entsprechende Beträge von Wärmeenergie. Diese Reaktionsenergie (Reaktionswärme) ist von viel höherer Größenordnung als bei chemischen Prozessen. So berechnet sich die beim Zerfall eines Grammatoms Radium in sein nächstes Zerfallsprodukt, also bei einer einzigen Zerfallsphase, abgegebene Energie (praktisch nur durch α-Strahlung bedingt) zu nicht weniger als rund 125000000 kcal, während bei chemischen Reaktionen höchstens einige hundert kcal molare Reaktionswärme entwickelt werden. Die Umwandlungen der β-Strahler sind zwar beträchtlich weniger ergiebig, liefern aber immer noch Wärmetönungen von der Größenordnung einiger Millionen kcal. Wir haben es hier also mit einem grundlegenden energetischen Unterschiede zwischen chemischen und ultrachemischen Vorgängen zu tun.

Eine weitere wichtige Eigentümlichkeit ultrachemischer Reaktionen besteht in ihrer Unabhängigkeit von den äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur). Die Geschwindigkeitskonstante eines Atomzerfallsprozesses erscheint unveränderlich, einerlei ob sich die Reaktion bei der Temperatur der flüssigen Luft oder in lebhafter Glut vollzieht, während bekanntlich die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen in ausgesprochener Weise durch die Temperatur beeinflußt wird.

Eine dritte Eigentümlichkeit, die aber nur eine notwendige Folgerung aus der Natur der ultrachemischen Reaktionen ist, besteht in der Bedeutungslosigkeit chemischer Bindungen, in denen radioaktive Atome stehen, für den Mechanismus ihres Zerfalls. Ob also z. B. Radium als Metall oder in Gestalt irgendeines Salzes vorliegt, ist für den Ablauf des Zerfallsprozesses gleichgültig. Es handelt sich ja eben bei ultrachemischen Vorgängen um Reaktionen, die im Atomkern erfolgen, und darauf können

[1461] Hierzu gesellt sich noch die beträchtliche Geschwindigkeit der durch Rückstoß in Bewegung gesetzten Atomreste.

Elektronenverschiebungen an der äußeren Grenze der Elektronenhülle, wie sie beim Eintritt der Atome in chemische Bindungszustände anzunehmen sind, keinen Einfluß ausüben, zumal da alle typischen Radioelemente sehr umfangreiche Elektronenhüllen besitzen.

566. Die Trennung der Radioelemente. Isotopie. In den natürlich vorkommenden radioaktiven Materialien, im wesentlichen Verbindungen des Urans und des Thoriums, sind gleichzeitig auch alle übrigen Mitglieder der betreffenden radioaktiven Elementenfamilie enthalten. Ihre Trennung voneinander war eine überaus schwierige Aufgabe. Erschwerend wirkte dabei der Umstand, daß die meisten Radioelemente nur in kaum vorstellbar kleinen Spuren haltbar sind, weil sie sogleich wieder weiter zerfallen, sich daher auch nicht in sichtbaren oder wägbaren Mengen gewinnen lassen. Dagegen sind sie an ihren radioaktiven Wirkungen sehr wohl zu erkennen und ihrer Menge nach hieraus bestimmbar. Die Empfindlichkeit der Radioaktivitäts-Meßmethoden ist nämlich so groß, daß man damit wenige oder sogar einzelne Atome mancher radioaktiven Stoffe nachweisen kann.

Der erste große Erfolg auf dem Gebiete der analytischen Chemie der Radioelemente war die Abscheidung des Poloniums und des Radiums aus den Rückständen, die bei der Verarbeitung des Uranpecherzes von Joachimsthal in Böhmen abfielen (Ehepaar Curie, 1898). Von diesen Elementen ist aber nur das Radium „in Substanz" gewonnen worden, so daß die chemischen Eigenschaften seiner Verbindungen studiert und sogar sein Atomgewicht analytisch bestimmt werden konnte. Polonium wurde bisher immer nur in Gestalt unsichtbar und unwägbar geringer Niederschläge erhalten.

Das Radium ist ein Erdalkalimetall und zeigt in seinem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Barium. Sein Sulfat ist noch schwerer löslich als Bariumsulfat und findet sich daher als dessen Begleiter in Sulfatfällungen. Auch andere Radium-Salze zeigen ähnliche, aber doch deutlich abgestufte Löslichkeitsverhältnisse wie die entsprechenden Bariumverbindungen. Hierauf gründet sich die Trennung des Radiums vom Barium (mit Hilfe fraktionierter Krystallisation der Bromide) und die Reingewinnung von Radiumverbindungen.

Ein anderes Trennungsprinzip beruht auf der verschiedenen Flüchtigkeit der Radioelemente. Drei von ihnen sind bei Zimmertemperatur unter Normaldruck Gase und lassen sich daher durch Erhitzen oder Abpumpen leicht von ihren Begleitern trennen und anderseits durch die Anwendung genügend tiefer Temperaturen wieder kondensieren. Es sind das die in die Gruppe der Edelgase gehörigen Emanationen, die z. T. ebenfalls in Substanz dargestellt worden sind und somit eine Bestimmung des Atomgewichts gestatteten. Andere Radioelemente wieder zeichnen sich durch ihre Nichtflüchtigkeit selbst bei heller Rotglut aus und können dadurch von den flüchtigeren Bestandteilen eines Gemisches getrennt werden.

Eine weitere, rein physikalische Trennungsmethode, die in manchen Fällen gute Dienste leistet, besteht in dem Auffangen der durch den Rückstoß weggeschleuderten Atomreste (Rückstoßatome) mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen.

In manchen Fällen von Mischungen zwischen Radioelementen unter sich oder zwischen Radioelementen und gewöhnlichen Elementen versagen alle chemischen und physikochemischen Trennungsverfahren. Diese Un-

trennbarkeit gewisser Stoffe beruht auf praktisch vollkommener Übereinstimmung aller Eigenschaften, d. h. der weitgehendsten chemischen Ähnlichkeit, die zwischen verschiedenen Stoffen denkbar ist. Man benutzt diese Eigentümlichkeit denn auch dazu, um Radioelemente gemeinsam mit anderen Elementen, die gelegentlich zu diesem Zwecke absichtlich zugefügt werden, abzuscheiden und so von anderen Radioelementen zu trennen.

Elemente mit derartig vollkommener Übereinstimmung im chemischen Verhalten heißen Isotope. Sie stehen im natürlichen System der Elemente an derselben Stelle (daher der Name), haben gleiche Kernladungszahl und gleiche Anzahl und Anordnung der Elektronen in der Hülle. Hieraus erklärt sich die vollkommene chemische Analogie auch bei verschiedenem Atomgewicht. Wir kommen auf die Erscheinung der Isotopie noch eingehender zurück.

567. Der Mechanismus radioaktiver Einzelprozesse. Zerfallskonstante, Halbierungszeit und mittlere Lebensdauer. Wenn nur ein einziges Radioelement vorliegt, lassen sich die Bedingungen seiner Umwandlung in einfacher Weise übersehen, weil dann die radioaktiven Wirkungen des Präparats seinem Gehalte an dem Radioelement proportional sind und die in jedem Augenblicke noch vorhandene Menge zu bestimmen gestatten. Hat man es dagegen mit einer Mischung verschiedener Radioelemente zu tun, also z. B. mit einem Radioelement, das von seinem ebenfalls radioaktiven Zerfallsprodukte begleitet ist, dann sind wesentlich verwickeltere Erscheinungen zu erwarten, wie wohl nicht weiter ausgeführt zu werden braucht. Nur in dem Sonderfalle, daß die sich beimischenden Zerfallsprodukte eine andere Art von Strahlung aussenden als das Mutterelement (also z. B. β-Strahler sind, wenn dieses ein α-Strahler ist), nehmen die Erscheinungen wieder einfachere Formen an.

Besonders einfach gestaltet sich mithin die Sachlage, wenn ein Radioelement ein Zerfallsprodukt liefert, das selbst nicht mehr radioaktiv, sondern beständig ist. Dieser Fall liegt z. B. beim Polonium vor, das unter α-Strahlung das inaktive Endprodukt der Zerfallsreihe des Urans und Radiums, das Uranblei oder Radium G, erzeugt. Wir wählen daher diesen Fall als Beispiel für die Betrachtung des Mechanismus radioaktiver Einzelprozesse.

Scheidet man Polonium aus einem Gemisch seiner radioaktiven Begleiter durch Elektrolyse oder durch Ausfällung mit Hilfe eines geeigneten Metalls (z. B. Wismut) ab, so erhält man ein Präparat, das sich zunächst als stark radioaktiv erweist. Seine Aktivität nimmt aber im Verlaufe schon eines Tages merklich ab, ist nach 136,5 Tagen auf den halben Wert gesunken, besitzt nach einem Jahre noch etwa 16 % ihres Anfangswertes, nach vier Jahren noch etwa 0,08 % und erlischt schließlich vollkommen. Dieses „Abklingen“ der Radioaktivität gehorcht dem gleichen Gesetze, nach dem unimolekulare, nicht umkehrbare chemische Reaktionen verlaufen, nur mit dem Unterschiede, daß die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit in unserem Falle im Gegensatz zu den Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen keine Temperaturfunktion ist. Die in jedem Augenblicke zerfallende Menge des Poloniums ist also der in demselben Augenblicke noch vorhandenen Menge proportional. Es gilt mithin die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)$$

und die „endliche Gleichung“ (siehe Seite 799)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \text{ oder } k \cdot t = \ln \frac{a}{a-x},$$

wenn a die zu Anfang ($t = 0$) und $a - x$ die zur Zeit t vorhandene Menge bedeutet.

Formt man diese Gleichung in

$$\frac{a}{a-x} = e^{kt} \text{ oder } \frac{a-x}{a} = e^{-kt} \quad (e = \text{Basis der natürlichen Logarithmen})$$

um, so erhält man eine einfache Beziehung zwischen dem jeweils noch vorhandenen Bruchteil des Radioelements $\frac{a-x}{a}$, der Zeit t und der Zerfallskonstante k. Für letztere Größe ist in der Radiochemie der Buchstabe λ gebräuchlich. Ihr Wert bestimmt eindeutig das Verhalten eines Radioelements. An ihrer Stelle kann man zur Kennzeichnung eines solchen auch die Halbierungszeit T benutzen, d. h. die Zeit, zu der die Aktivität bis zur Hälfte abgeklungen, das Radioelement also zur Hälfte zerfallen ist. Sie hängt mit der Zerfallskonstante λ durch die Gleichung

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda T} \text{ oder } T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0{,}69315}{\lambda}$$

zusammen.

Ferner ist noch als radioaktive Konstante die mittlere Lebensdauer τ im Gebrauch. Man versteht darunter diejenige Zeit, in der ein Radioelement bis auf $\frac{1}{e}$ seiner Anfangsmenge zerfällt. Es gilt also

$$e = e^{\lambda\tau} \text{ oder } \lambda\tau = 1 \text{ und } \tau = \frac{1}{\lambda}.$$

Die Zahlenwerte von T und τ werden je nach der Zerfallsgeschwindigkeit in verschiedenen Zeiteinheiten (Sekunden, Minuten, Stunden, Tagen oder Jahren) angegeben, um unbequem große oder kleine Zahlen zu vermeiden. Dadurch wird dann natürlich auch der Zahlenwert von λ bedingt (Dimension: Zeit^{-1}).[1462]

Beim Polonium ist $\lambda = 5{,}08 \cdot 10^{-3}$ d^{-1} (d = Tag)
$T = 136{,}5$ d
$\tau = 197$ d.

Radioelemente mit großen Zerfallskonstanten heißen kurzlebig, solche mit kleinen Zerfallskonstanten langlebig. Letztere lassen auch in relativ langen Zeiten keine Abnahme ihrer Menge und Wirksamkeit erkennen. Ihre Lebens-

[1462] Auf Grund der Beziehung $\frac{dx}{dt} = \lambda \cdot (a - x)$ kann man die Zerfallskonstante auch als den in der Zeiteinheit zerfallenden Bruchteil der vorhandenen Menge definieren. Hieraus ergibt sich ein Weg zur Ermittelung von λ durch Zählung der in der Zeiteinheit (Sekunde) zerfallenden Atome (bei α-Strahlern durch Zählen der Szintillationen möglich) und Division durch die Zahl der überhaupt vorhandenen Atome (aus der Avogadroschen Zahl).

dauer kann man mangels einer Möglichkeit zu direkter experimenteller Bestimmung (annähernd) aus gewissen Eigenschaften der Strahlung berechnen, wovon später noch die Rede sein wird; ferner läßt sie sich indirekt bestimmen mit Hilfe „radioaktiver Gleichgewichte" des betreffenden Elements mit anderen, der direkten Messung zugänglichen Radioelementen. Letzterer Weg führt auch bei solchen Radioelementen zum Ziele, deren Strahlung (wie z. B. sehr schwache β-Strahlung) für eine direkte Messung ungeeignet ist.

568. Radioaktive Gleichgewichte. Unter „radioaktiven Gleichgewichten" versteht man Gleichgewichtszustände zwischen Radioelementen, die in genetischen Beziehungen zueinander stehen. Es handelt sich hier in Wirklichkeit aber nicht um Gleichgewichte im strengeren Sinne, d. h. um das Ergebnis des Ablaufs zweier einander entgegengesetzter Reaktionen, sondern um stationäre Zustände. Diese werden dadurch bedingt, daß die Zerfallsprodukte (Atomreste) von Radioelementen selbst weiter zerfallen und sich daher neben den Ursprungselementen in Mengen vorfinden, die von der Menge des jeweiligen Ursprungsstoffes und seiner Zerfallskonstante sowie von der Zerfallskonstante des betreffenden Zerfallsproduktes selbst abhängen. Im „Gleichgewichtszustande" zerfällt in der Zeiteinheit ebensoviel von dem Zerfallsprodukte, wie sich aus dem Ursprungselemente neu bildet. Ein Beispiel möge diese Verhältnisse erläutern.

Aus Radium entsteht unter Abgabe von α-Strahlen die Radiumemanation. Sie läßt sich wegen ihrer Flüchtigkeit (die Emanationen gehören zu den Edelgasen) leicht von ihrem Mutterelement trennen, so daß man die Geschwindigkeit ihrer Entstehung bequem verfolgen kann. Geht man von einem „entemanierten" Radiumpräparat aus, so überwiegt zunächst die Bildung die Emanation, weil ja zu Anfang zwar sehr zahlreiche Atome von Radium, aber noch keine Atome der Emanation vorhanden sind. In dieser Hinsicht besteht eine formale Ähnlichkeit mit dem Verlaufe umkehrbarer Reaktionen bei großem Abstande vom Gleichgewichte. Nach und nach nimmt die Menge der Emanation zu und dementsprechend auch die Anzahl von Atomen der Emanation, die in der Zeiteinheit zerfallen. Letztere Zahl ist ja proportional der überhaupt vorhandenen Emanationsmenge gemäß der Zerfallsgeschwindigkeits-Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = \lambda \cdot (a - x),$$

in der $a - x$ die in jedem Augenblicke vorhandene Emanationsmenge bedeutet.

Da die Bildungsgeschwindigkeit der Emanation zugleich auch die Zerfallsgeschwindigkeit des Radiums ist (1 Atom Radium liefert 1 Atom Emanation), so ist der Zustand des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen Emanation und Radium durch die Beziehung gegeben: Bildungsgeschwindigkeit = Zerfallsgeschwindigkeit (der Emanation), d. h. durch die Gleichung

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{dx_2}{dt} \qquad \text{oder}$$

$$\lambda_1 \cdot (a_1 - x_1)_{(t)} = \lambda_2 \cdot (x_1 - x_2)_{(t)},$$

wenn a_1 die Anzahl der ursprünglich vorhanden gewesenen, x_1 diejenigen der zur Zeit t im ganzen zerfallenen Atome Radium, x_2 die Zahl der von

Anfang bis zur Zeit t im ganzen zerfallenen Atome der Emanation und λ_1 bzw. λ_2 die Zerfallskonstanten bedeuten. Es ist dann also $x_1 - x_2$ die im Gleichgewichtszustande zur Zeit t vorhandene Menge Emanation und $a_1 - x_1$ die zur selben Zeit vorhandene Menge des Radiums. Da letztere wegen der Kleinheit der Zerfallskonstante des Radiums als praktisch unveränderlich, d. h. von t unabhängig angesehen werden kann, so ist auch

$$(x_1 - x_2) = (a_1 - x_1) \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

im Gleichgewichte praktisch konstant, d. h. die im Gleichgewichtszustande in einem Radiumpräparat vorhandene Menge der Emanation ist dem Radiumgehalte proportional und mithin bei gegebenem Radiumgehalte von bestimmter Größe.

Die mit 1 g Radium im Gleichgewichte stehende Emanationsmenge berechnet sich zu

$$1 \cdot \frac{222}{226} \cdot \frac{4{,}38 \cdot 10^{-4}\,a^{-1}}{0{,}180\,d^{-1}} \text{ Gramm } (a = \text{Jahr};\ d = \text{Tag})^{1463}$$

$$\text{oder zu } \frac{1}{226} \cdot \frac{4{,}38 \cdot 10^{-4 \cdot 1/365}}{0{,}180} \text{ Grammatomen}$$

$$\text{oder zu } \frac{1}{226{,}0} \cdot \frac{4{,}38 \cdot 10^{-4}}{0{,}180 \cdot 365} \cdot 22412 \text{ cm}^3 \text{ unter Normalbedingungen.}$$

Es sind dies $6{,}55 \cdot 10^{-6}$ g oder $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ cm^3 = 0,66 mm^3.

Diese Menge von Emanation führt in der Radiologie die Bezeichnung „Curie“ und dient als Einheit für Emanationsmessungen.

Anderseits steht auf Grund gleichartiger Beziehungen die in genügend alten Uranpräparaten vorhandene Radiummenge in bestimmtem Verhältnis, nämlich dem Gleichgewichtsverhältnis, zur Uranmenge. Die natürlich vorkommenden Uranmineralien befinden sich im Gleichgewichtszustande und zeigen durchweg das (innerhalb der Versuchsfehler) konstante Verhältnis von $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ g Radium auf 1 g Uran.

Da sich die zur Einstellung dieses radioaktiven Gleichgewichtes erforderliche Zeit und weiterhin die in einem Mineral vorhandene Menge des Endproduktes des gesamten Zerfallsprozesses (Uranblei) als Funktion der Zeit berechnen läßt, so gestattet die vorgefundene Menge von Radium einen Schluß auf das Mindestalter, anderseits die des Uranbleis einen Schluß auf das Alter irgendeines Uranvorkommens und damit auf das Alter der betreffenden geologischen Formation.

Wendet man die im vorstehenden durchgeführten Überlegungen auf das Gleichgewicht zwischen dem Ursprungselement und allen Zerfallsprodukten derselben Radioreihe an, so ergibt sich als Folgerung, daß im Gleichgewichtszustande auf jeden darin vorkommenden α-Strahler der gleiche Anteil an der gesamten Produktion von α-Teilchen in der Zeiteinheit (analog bei den β-Strahlern) entfällt. Sind also z. B. sechs α-Strahler vorhanden, so entsendet jeder von ihnen $^1/_6$ der in der Zeiteinheit abgegebenen α-Korpuskeln.

Aus dem Mengenverhältnis zweier Radioelemente im Gleichgewichte und der Zerfallskonstante des einen von ihnen läßt sich nach den vorstehend gegebenen Erörterungen die Zerfallskonstante des anderen Radioelements berechnen. Dieses Verfahren kann in solchen Fällen mit Vorteil angewandt

---

[1463] Die Atomgewichte von Radium und Emanation sind 226 und 222, die Zerfallskonstanten $\lambda_1 = 4{,}38 \cdot 10^{-4}\,a^{-1}$ und $\lambda_2 = 0{,}180\,d^{-1}$.

werden, in denen die unmittelbare Messung der Zerfallsgeschwindigkeit (wie bei sehr langlebigen Elementen) auf Schwierigkeiten stößt.

569. Beziehungen zwischen Reichweite und Zerfallskonstante der α-Strahler. Die Reichweite $R_{15°}^{760}$ der α-Strahlen bewegt sich zwischen den Grenzen von 2,50 cm (beim Uran I) und 8,60 cm (beim Thorium C′). Diesen Grenzwerten entsprechen die Zerfallskonstanten $1{,}54 \cdot 10^{-10}\ a^{-1}$ (U I) und $\sim 10^{11}\ s^{-1}$ (Th C′). Es bedarf kaum eines besonderen Hinweises, daß so ungeheure Zerfallsgeschwindigkeiten, wie im letztgenannten Falle (entsprechend einer Halbierungszeit von 10^{-11} Sekunden), sich der experimentellen Bestimmung entziehen. Man ermittelt derartige Werte vielmehr auf rechnerischem Wege mit Hilfe einer von H. Geiger und J. M. Nuttall (1911) gefundenen Gesetzmäßigkeit (Geiger-Nuttallsche Regel).[1463a] Danach steht die experimentell genau bestimmbare Reichweite in zahlenmäßiger Beziehung zur Zerfallskonstante und zwar so, daß der Logarithmus der Zerfallskonstante vom Logarithmus der Reichweite linear abhängig ist. Für zwei α-Strahler mit den Reichweiten R_1 und R_2 und den Zerfallskonstanten λ_1 und λ_2 gilt die Gleichung

$$\log \lambda_1 - \log \lambda_2 = B \cdot (\log R_1 - \log R_2)$$

oder

$$\log \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = B \cdot \log \frac{R_1}{R_2} = \log \frac{{R_1}^B}{{R_2}^B}$$

$$\lambda_2 = \frac{\lambda_1 \cdot {R_2}^B}{{R_1}^B}.$$

Führt man für den Logarithmus der Zerfallskonstante eines α-Strahlers mit der Reichweite $R_1 = 1$ cm die Größe A ein, also

$$A = \log \lambda_{(R=1)},$$

so kann man die erste der vorstehenden Gleichungen auf die allgemeine Form bringen

$$\log \lambda = A + B \cdot \log R \qquad (\log R_1 = 0),$$

wobei B eine für alle α-Strahler gültige Konstante ist, während A einen konstanten Wert nur in einer und derselben von den drei bekannten Familien der Radioelemente besitzt, von Familie zu Familie also variiert.

Trägt man die $\log \lambda$ als Ordinaten und die $\log R$ als Abszissen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so erhält man als graphischen Ausdruck der vorstehenden Beziehung drei parallele Geraden, je eine für jede der drei Reihen (Familien) von Radioelementen. Für die neun α-Strahler der Uran-Radium-Reihe gelten die aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlichen Werte.[1464]

Die eingeklammerten λ-Werte sind nicht experimentell bestimmt, sondern nach der Geiger-Nutallschen Regel berechnet. Die übrigen sieben Werte sind zur Konstruktion des Diagramms von Figur 184 benutzt worden. Wie man sieht, liegen die Punkte mit Ausnahme des für Ra C geltenden praktisch auf einer geraden Linie, so daß es gerechtfertigt erscheint, auch die experimentell nicht bestimmbaren Werte von $\log \lambda$ bzw. λ für U II und für Ra C′ durch Interpolation bzw. Extrapolation mit Hilfe der hier in Rede stehenden

[1463a] Einen Versuch zur theoretischen Ableitung dieser Beziehung macht F. A. Lindemann, Phil. Mag. [6] *30*, 560 (1915).

[1464] Nach St. Meyer, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. *17*, 80 (1920).

Beziehung zu gewinnen (in der Figur durch Kreise mit Kreuz in der Mitte gekennzeichnet).

Radioelement	R (cm)	log R	λ (sec^{-1})	log λ
U I	2,67	0,427	$4{,}9 \cdot 10^{-18}$	— 17,31
U II	3,07	0,487	($\sim 10^{-14}$)	(— 14)
Jo	3,19	0,504	$2{,}4 \cdot 10^{-13}$	— 12,62
Ra	3,39	0,530	$1{,}39 \cdot 10^{-11}$	— 10,86
Ra Em	4,12	0,615	$2{,}082 \cdot 10^{-6}$	— 5,68
Ra A	4,72	0,674	$3{,}78 \cdot 10^{-3}$	— 2,42
Ra C	3,80	0,580	$5{,}93 \cdot 10^{-4}$	— 3,23
Ra C′	6,97	0,843	($\sim 10^{6}$)	(+ 6)
Po	3,93	0,594	$5{,}73 \cdot 10^{-8}$	— 7,24

Daß Ra C aus der Reihe herausfällt, beruht wahrscheinlich auf der komplexen Natur seines Zerfalls, von der noch die Rede sein wird. In den

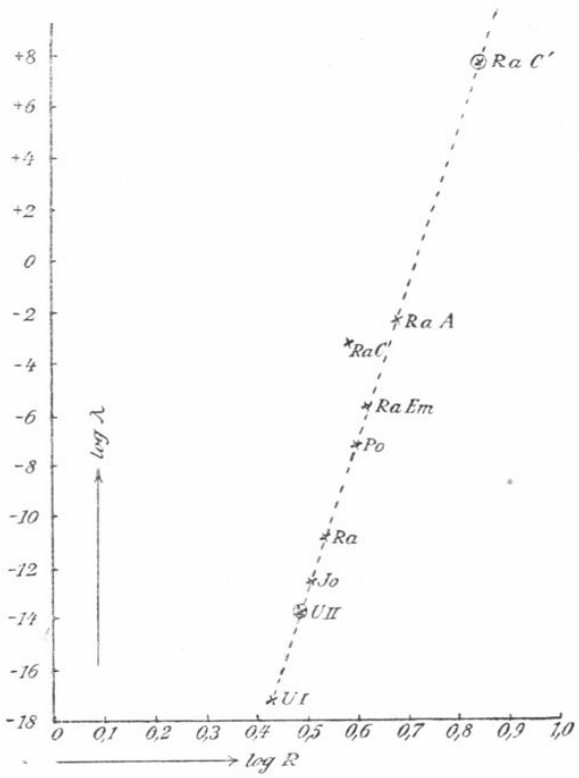


Fig. 184.

anderen Reihen der Radioelemente finden sich vereinzelt entsprechende Abweichungen.

Der physikochemische Sinn der Beziehungen zwischen Zerfallskonstante und Reichweite (oder Lebensdauer und Energie der α-Korpuskeln[1465]) ist darin zu suchen, daß die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls eines Radioatoms (ausgedrückt durch die Zerfallskonstante des Elements) mit der Größe der Energie ansteigt, die bei dieser „Explosion" des Atoms frei wird. Es wäre das also eine Art von ultrachemischer Analogie zu der wohlbekannten relativen Beständigkeit exothermischer und Unbeständigkeit endothermischer chemischer Verbindungen.

Kurz sei noch bemerkt, daß die GEIGER-NUTTALLsche Formel nicht die einzige ist, welche die Beziehungen zwischen Zerfallskonstante und Reichweite der α-Strahler befriedigend wiedergibt, und daß auch bei β-Strahlern ähnliche Beziehungen vorhanden zu sein scheinen.

570. Die γ-Strahlung als charakteristische Strahlung. Nachdem die γ-Strahlung der Radioelemente als Röntgenstrahlung erkannt war, eröffnete sich auch der Weg zum Verständnis ihres inneren Zusammenhanges mit den Korpuskularstrahlungen, in deren Begleitung sie auftritt. Bei jeder Beschleunigung oder Verlangsamung bewegter Ladungen ist die Möglichkeit zur Entstehung elektromagnetischer Strahlung gegeben, wie das Beispiel der Bremsstrahlung (s. S. 1301) zeigt. Es ist daher zu erwarten, daß sowohl vom Ursprungsorte der α- und der β-Strahlung, also vom Atomkern der Radioelemente, als auch von solchen Stellen, an denen die wegfliegenden Korpuskeln ein Hindernis finden, elektromagnetische Strahlung ausgeht. Während nun der sichere Nachweis dieser Strahlung als unmittelbarer Folge reiner α-Strahlung bisher nur in wenigen Fällen gelungen ist, vielleicht deswegen, weil die hierbei entstehenden Strahlen (z. B. wegen ihrer Weichheit und daher zu starker Absorption) z. T. schwer festzustellen sind, kennt man ziemlich genau die entsprechende Strahlung der typischen β-Strahler, eben ihre γ-Strahlung. Die spektrale Zerlegung läßt neben kontinuierlichen Bestandteilen, die man also als „weiße" Bremsstrahlung ansprechen kann, Linienemission erkennen, deren Aussehen an die charakteristische Strahlung des Antikathodenmaterials der Röntgenröhren erinnert. Das Zustandekommen einer solchen Serienemission kann man sich so vorstellen, daß das aus dem zerfallenden Kern eines Radioatoms kommende Elektron bei der Durchquerung der Elektronenhülle benachbarter, noch intakter Radioatome Elektronen aus den innersten Elektronenschalen herauswirft, worauf, wie bei der Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung in der Röntgenröhre, bei dem Zurückspringen der Elektronen in die ursprüngliche Anordnung der Hülle die Linienserien der charakteristischen Strahlen emittiert werden. In der Tat hat man mit Hilfe der Röntgenspektroskopie z. B. in der γ-Strahlung des Radium B, dem die Ordnungszahl 82 zugeschrieben wird, u. a. die bei einem Element mit dieser Kernladungszahl zu erwartenden Frequenzen der L-Serie festgestellt. Die ihr angehörenden Linien erwiesen sich als identisch mit denen des Bleis, das ebenfalls die Kernladungszahl 82 besitzt und daher mit RaB isotop ist. Die charakteristischen Röntgenspektren von Isotopen fallen also zusammen.

Außer der weicheren L-Strahlung ist in der γ-Strahlung von Radioelementen auch noch ein härterer Bestandteil erkennbar, der als der K-Serie zugehörig angesprochen wird.

[1465] Siehe den auf S. 1316 erwähnten Zusammenhang zwischen Reichweite und Abgangsgeschwindigkeit (und damit auch kinetischer Anfangsenergie) der α-Teilchen.

571. Die Stellung der Radioelemente im periodischen System. Die Verschiebungssätze. Längere Zeit bildete die große Anzahl neu entdeckter radioaktiver Elemente eine große, ja unüberwindlich erscheinende Schwierigkeit für ihre Unterbringung im periodischen System der Elemente. Es gab innerhalb des bekannten Rahmens gar nicht genügend freie Plätze, an die man die Radioelemente hätte stellen können, und so wurde gelegentlich sogar die Vermutung geäußert, daß derartige unbeständige Elemente mit den normalen, beständigen chemischen Elementen im allgemeinen nicht in eine Reihe gestellt werden und darum auch keinen festen Platz im periodischen System beanspruchen könnten. Dem widersprach jedoch die Erfahrung, daß sich typische Radioelemente, wie Uran und Thorium, unter den schon längst bekannten und im System bereits untergebrachten Elementen befinden, ferner dem Radium nach Atomgewicht, Spektrum und sonstigen Eigenschaften zweifellos ein ganz bestimmter Platz im System, nämlich eine noch freie Stelle in der Gruppe der Erdalkalimetalle, zukam. Aus dieser Zwiespältigkeit ergab sich ein Zustand der Unsicherheit und Verwirrung, aus dem endlich die Aufstellung des Begriffes der Isotopie herausführte. Danach wird die Unterbringung eines Radioelements im periodischen System nicht dadurch gehindert, daß die Stelle, an die es nach Herkunft und Eigenschaften hingehört, bereits von einem anderen, gewöhnlichen oder Radio-Element, besetzt ist: es können mehrere Elemente sich in denselben Platz teilen, ja es ist durch die Isotopenforschung auf dem Gebiete der „altbekannten", nicht radioaktiven Elemente (siehe S. 1317) festgestellt worden, daß die Isotopie eine über das ganze System der Elemente verbreitete Erscheinung ist. Das Kennzeichen der Isotopie ist Verschiedenheit der Kernmassen, also auch der Atomgewichte, bei Gleichheit der Kernladungszahl. Aus letzterer ergibt sich eben die Gleichheit der Platznummer und des durch sie gekennzeichneten Platzes im periodischen System.

Für die Erkenntnis des genetischen Zusammenhanges zwischen den Radioelementen derselben Reihe war von einschneidender Bedeutung der Nachweis (E. Rutherford und T. Royds, 1909), daß das in Radiopräparaten vorgefundene Helium aus den α-Korpuskeln entsteht, indem diese beim Zusammenstoß mit neutralen Atomen je zwei Elektronen aufnehmen und sich damit zu Heliumatomen vervollständigen. Durch Auszählung der ausgesandten α-Teilchen konnte sogar die Anzahl der zu erwartenden Heliumatome ermittelt und das gebildete Gasvolum in Übereinstimmung mit dem aus der Avogadroschen Zahl berechneten gefunden werden.

Hiernach berechnet sich der Massenverlust, den ein Radioatom bei der Entsendung eines α-Teilchens erleidet, zu 4,0 Atomgewichtseinheiten. Der Abgabe von β-Teilchen entspricht wegen der verschwindend geringen Masse des Elektrons kein merklicher Substanzverlust[1466], hingegen können im Sinne des Prinzips der Trägheit der Energie (siehe S. 1313) aus der beträchtlichen Energieabgabe bei radioaktiven Zerfallsreaktionen merkliche Massendefekte resultieren.[1466a] Wir wollen auf diese hier aber zunächst

---

[1466] Außerdem wird, da bei β-Strahlung die Kernladungszahl um eine Einheit wächst, die Hülle des neutralen Atoms um ein Elektron reicher, der Verlust des Kernelektrons also dadurch ausgeglichen.

[1466a] So wie einerseits die (scheinbare) Masse der Elektronen und damit auch der Energieinhalt bewegter Elektronen im Sinne der Relativitätstheorie von der Elektronengeschwindigkeit abhängig ist, entspricht anderseits nach demselben Prinzip einem Inhalt an Energie ein gewisses Quantum „träger" Masse, einem Energieverlust also ein Massendefekt.

noch keine Rücksicht nehmen und als Massenänderungen bei radioaktiven Zerfallserscheinungen nur die durch den Verlust des materiellen Ladungsträgers in den α-Teilchen entstehenden Verminderungen der Kernmasse in Betracht ziehen.

Auf dieser Grundlage lassen sich die Atomgewichte von Radioelementen berechnen, wenn man das Atomgewicht des Ausgangselements kennt und weiß, wie viele radioaktive Einzelphasen mit α-Strahlung dazwischenliegen. Gelingt anderseits bei einem Radioelement die experimentelle Atomgewichtsbestimmung, so kann man umgekehrt auf die Anzahl der vorausgegangenen α-Strahlen-Umwandlungen schließen. Ein Beispiel möge das veranschaulichen. Das Atomgewicht des Urans ist experimentell zu 238,2 bestimmt worden. Bis zum Radium kommen in der Zerfallsreihe des Urans drei α-Strahlen-Reaktionen vor. Das gibt einen Massenverlust von $3 \times 4 =$ 12 Atomgewichtseinheiten bis zum Radium. Sein Atomgewicht wurde in der Tat zu 226,0 bestimmt. Unter α-Strahlung entsteht aus dem Radium die Radium-Emanation, deren Atomgewicht durch Dichtebestimmungen zu 222 ermittelt wurde. Vier weitere α-Prozesse führen zum Endprodukt der Uran-Radium-Reihe, dem Uranblei oder Ra G, für das sich mithin das Atomgewicht 206,0 berechnet. In der Tat wurde an besonders reinen Präparaten dieses Stoffes das Atomgewicht zu 206,05 ermittelt.

Nun verlassen mit einem α-Teilchen außer der Masse von vier Atomgewichtseinheiten auch noch zwei positive Ladungen den Kern des zerfallenden Radioatoms. Seine Kernladungszahl sinkt demnach um zwei Einheiten und um ebensoviel die Zahl der Elektronen in der Hülle des neutralen Radioatoms. Wird andrerseits bei β-Strahlung ein Elektron aus dem Kern ausgestoßen, so steigt damit die Kernladungszahl um eine Einheit und damit auch die Zahl der Elektronen in der Hülle des neutralen Radioatoms, ohne daß jedoch gleichzeitig eine wesentliche Verminderung der Atommasse erfolgt. Das Ergebnis dieser Änderungen hinsichtlich der Stellung der Radioelemente im periodischen System findet in den Verschiebungssätzen von K. Fajans (1913) seinen Ausdruck. Diese lauten:

1. Bei einer mit α-Strahlung verbundenen Umwandlung rückt ein Radioelement im periodischen System auf einen Platz mit einer um zwei Einheiten niedrigeren Platznummer. Das Atomgewicht nimmt dabei um vier Einheiten ab.
2. Bei einer mit β-Strahlung (aus dem Kern) verbundenen Umwandlung rückt ein Radioelement auf den die nächsthöhere Platznummer tragenden Platz. Das Atomgewicht bleibt dabei (praktisch) unverändert.

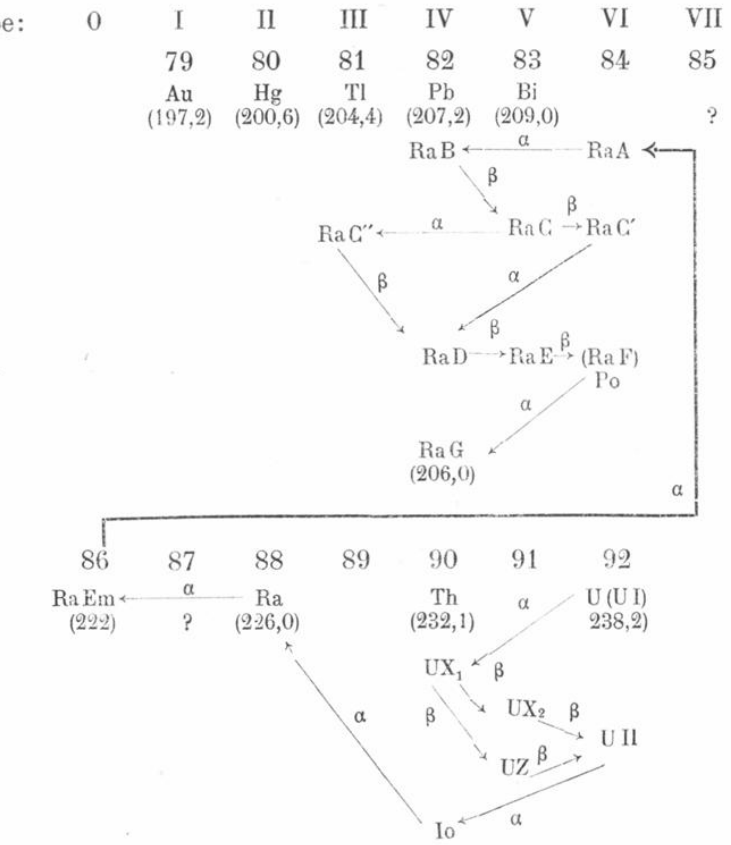
Man kann diese Regeln auch so ausdrücken, daß die α-Strahler Zerfallsprodukte liefern, die um zwei Gruppen des periodischen Systems unter dem Mutterelement, die β-Strahler solche, die eine Gruppe über ihm zu stehen kommen. Die Einreihung in die neue Gruppe ergibt sich aus chemischen und physikochemischen Analogien zu den übrigen Gruppenmitgliedern. Die Wertigkeit des Zerfallsproduktes eines α-Strahlers liegt mithin in der Reihe der Gruppenwertigkeiten

0 1 2 3 4 5 6 7 [8] 0 1 2 3 4 5 6 7 [8] usw.

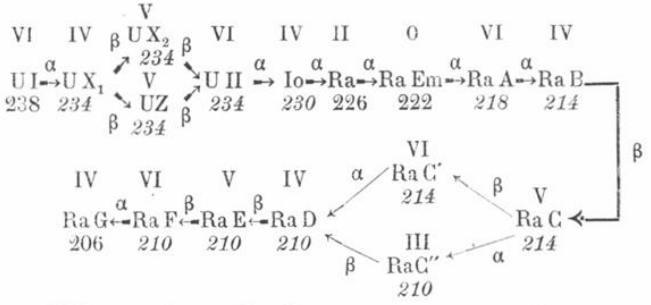
um zwei Stellen links, die des Zerfallsproduktes eines β-Strahlers um eine Stelle rechts von der des Mutterelements. Die Wertigkeit [8] scheidet dabei aus, weil im Gebiete der Radioelemente die VIII. Gruppe des periodischen Systems augenscheinlich nicht mehr vorhanden ist.

Diese Verhältnisse werden an der Hand des folgenden Zerfallsschemas in der Uran-Radium-Reihe noch klarer werden. Die arabischen Zahlen

von 79 bis 92 sind die Platznummern, die eingeklammerten Zahlen die Atomgewichte (soweit experimentell bestimmt).



In geradliniger Anordnung bietet die Zerfallsreihe des Urans folgendes Bild:



Die römischen Ziffern geben die Gruppennummern, die arabischen Ziffern das (abgerundete) Atomgewicht an, wobei die nicht experimentell bestimmten kursiv gedruckt sind.

Bei der Betrachtung des Ausschnitts aus dem periodischen System fällt die mehrfache Besetzung einzelner Plätze deutlich ins Auge.

Auf dem Platze mit der Nr. 81 befindet sich außer dem Thallium auch das Radium C'', auf Nr. 82 sehen wir neben dem Blei nicht weniger als drei

Isotope davon, nämlich Radium B, Radium D und Radium G (oder Uranblei); in Nr. 83 teilen sich mit dem Wismut noch Radium C und Radium E, in Nr. 84 die Elemente Radium A, Radium C′ und Radium F (Polonium); neben dem Thorium erscheinen auf Nr. 90 als Isotope Uran X_1 und Ionium, auf Nr. 91 neben dem Uran X_2 das Uran Z, auf Nr. 92 neben dem Uran (Uran I) noch das Uran II. Einen Überblick über die Atomgewichte der verschiedenen Isotopen in den einzelnen Isotopengruppen (Plejaden) gibt folgende Zusammenstellung (kursiv gedruckte Atomgewichte sind theoretisch abgeleitet):

81	82	83	84	90	91	92
Tl	Pb	Bi	Ra A	Th	UX_2	U (U I)
204,4	207,2	209,0	*218*	232,1	*234*	238,2
Ra C″	Ra B	Ra C	Ra C′	UX_1	UZ	U II
210	*214*	*214*	*214*	*234*	*234*	*234*
	Ra D	Ra E	Po (Ra F)	Io		
	210	*210*	*210*	*230*		
	Ra G					
	206,0					

Das Bild wird noch wesentlich bunter durch das Hinzukommen der beiden anderen Radiofamilien, der Thoriumreihe und der Actiniumreihe, aus der sich weitere Elemente zu den bereits genannten Abkömmlingen der Uranreihe als Isotope hinzugesellen. Die vollständige Gruppierung aller bisher bekannten Radioelemente wird weiter unten gegeben werden.

Die Verschiebungssätze haben sich als zuverlässige Führer bei der Entdeckung und Isolierung neuer Radioelemente erwiesen, z. B. bei der Auffindung des Stammelements der Actiniumreihe, des Protactiniums (Pa).

572. Die genetischen Beziehungen zwischen den Radioelementen in den drei Familien (Reihen). Wie bereits kurz erwähnt, kennt man drei Familien von Radioelementen, die des Urans, des Thoriums und des Actiniums. Davon stehen zwei, nämlich die erste und dritte, untereinander wieder in genetischen Beziehungen, indem sich die Actiniumreihe durch seitliche Verzweigung von der Uranreihe herleitet. Die Thoriumreihe läßt dagegen keinen Zusammenhang mit den anderen beiden Reihen erkennen.

Ehe auf gewisse Analogien in den drei Stammbäumen der Radioelemente, sowie auf Besonderheiten jedes einzelnen von ihnen hingewiesen wird, möge eine Zusammenstellung nach dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse gegeben werden.[1467] In den nachfolgenden Tabellen bedeutet T die Halbierungszeit $\left(=\frac{1}{\lambda}\cdot\ln 2=\frac{0{,}69315}{\lambda}\right)$, a = Jahre, d = Tage, h = Stunden, m = Minuten, s = Sekunden; $R_{15^0}^{760}$ = Reichweite (in cm) der α-Strahlung in Luft von 15° und 760 mm Druck, D = Halbierungsdicke (falls nichts Anderes bemerkt) in cm Aluminium, bei β- und γ-Strahlen; M_r =

[1467] Im wesentlichen nach St. Meyer, Jahrb. d. Rad. und Elektr. *17*, 80 (1920); ergänzt nach M. Curie, Journ. de phys. [6] *1*, 12 (1920); A. Piccard und E. Stahel, Arch. sc. phys. et nat. [5] *3*, 541 (1921); O. Hahn und L. Meitner, Berichte *54*, 69 (1921); G. Kirsch, Anz. Akad. Wiss. Wien *1922*, 185; M. C. Neuburger, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge *26*, 368 (1922). Dem letztgenannten Autor bin ich für den Hinweis auf die neuere Literatur zu Dank verpflichtet. Siehe ferner O. Hahn, Ztschr. f. physik. Chem. *103*, 461 (1923).

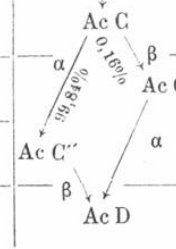
A. Familie des Urans.

1	2	3	4	5	6	7	8	9		10	11
Element	Symbol und Stammbaum	Platz-nummer	Atom-gewicht	Gruppe des periodischen Systems	T	Strahlung	$R^{760}_{15^\circ}$ (cm)	(D cm) β-Strahlung	(D cm) γ-Strahlung	M_r	Führer-element Chem. Ana-logon
Uran I	U I ↓ α	92	238,2 (U=UI+UII)	VI	$4{,}5\cdot10^9$ a = $1{,}42\cdot10^{17}$ s	α	2,67	—	—	$3\cdot10^6$	UI —
Uran X_1	U X_1 β ↙ 99,65% ↘ β 0,35%	90	*234*	IV	24,52 d = $2{,}12\cdot10^8$ s	β, γ	—	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$2{,}9\cdot10^{-2}$ 0,99	$4{,}2\cdot10^{-5}$	Th —
Uran X_2 (Brevium)	U X_2 β ↓ ↘ β	91	*234*	V	1,138 m = 68,3 s	β, γ	—	$3{,}8\cdot10^{-2}$	4,95	$1{,}44\cdot10^{-9}$	Pa Ta
Uran Z	U Z ↙ β	91	*234*	V	6,7 h = $2{,}4\cdot10^4$ s	β	—	$2{,}56\cdot10^{-3}$ bis $1{,}9\cdot10^{-2}$	—	$1{,}1\cdot10^{-8}$	Pa Ta
Uran II	U II ↓ α ↘ ∾4% ↘ α ↓ ∾96 %	92	*234*	VI	$\sim 2\cdot10^6$ a = $\sim 6\cdot10^{13}$ s	α	3,07	—	—	$\sim 1{,}2\cdot10^3$	UI —
Uran Y	U Y ↘ β Pa	90	*230*	IV	24,6 h = $8{,}86\cdot10^4$ s	β	—	$\sim 2{,}3\cdot10^{-3}$	—	$7{,}2\cdot10^{-8}$	Th —
Ionium	Io ↓ α	90	*230*	IV	$9\cdot10^4$ a = $2{,}8\cdot10^{12}$ s	α, γ	3,19	—	$0{,}64\cdot10^{-3}$ $3{,}05\cdot10^{-2}$ 1,69	58	Th —
Radium	Ra ↓ α RaEm	88	226,0	II	1580 a = $4{,}99\cdot10^{10}$ s	α, β, γ	3,39	$2{,}22\cdot10^{-3}$	$1{,}96\cdot10^{-3}$ $4{,}25\cdot10^{-2}$ 2,55	1,00	Ra Ba

1	2	3	4	5	6	7	8	9		10	11
Radium-Emanation	Ra ↓α Ra Em	86	222	O	3,85 d = $3{,}33 \cdot 10^5$ s	α	4,1 2	—	—	$6{,}56 \cdot 10^{-6}$	Ra Em X
Radium A	↓α Ra A	84	*218*	VI	3,05 m = 183 s	α	4,72	—	—	$3{,}54 \cdot 10^{-9}$	Po (RaF) Te
Radium B	↓α Ra B	82	*214*	IV	26,8 m = $1{,}61 \cdot 10^3$ s	β, γ	—	$8 \cdot 10^{-4}$ $9 \cdot 10^{-3}$ $5{,}3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$ $1{,}73 \cdot 10^{-2}$ 1,36	$3{,}05 \cdot 10^{-8}$	Pb —
Radium C	↓β Ra C	83	*214*	V	19,5 m = $1{,}17 \cdot 10^3$ s	α, β, γ	3,80	$1{,}39 \cdot 10^{-2}$ $5{,}13 \cdot 10^{-2}$	3,0 5,5	$2{,}22 \cdot 10^{-8}$	Bi —
Radium C′	99,96 % β, 0,04 % α Ra C′	84	*214*	VI	$\sim 10^{-6}$ s	α	6,97	—	—	$\sim 10^{-17}$	Po Te
Radium C″	Ra C″ ↓β	81	*210*	III	1,32 m = 79,2 s	β, γ	—	$1{,}39 \cdot 10^{-2}$ Al $5{,}13 \cdot 10^{-2}$ Al	0,47 Pb 1,27 Pb	$6 \cdot 10^{-13}$	Tl —
Radium D	↓β Ra D	82	*210*	IV	16 a = $5{,}05 \cdot 10^8$ s	β, γ	—	$1{,}26 \cdot 10^{-4}$	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$ 0,70	$9{,}41 \cdot 10^{-3}$	Pb —
Radium E	↓β Ra E	83	*210*	V	4,85 d = $4{,}19 \cdot 10^5$ s	β, γ	—	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$ 0,70	$7{,}77 \cdot 10^{-6}$	Bi —
Polonium (Radium F)	↓β Po (Ra F)	84	*210*	VI	140 d = $1{,}21 \cdot 10^7$ s	α, γ	3,93	—	$1{,}18 \cdot 10^{-3}$	$2{,}19 \cdot 10^{-4}$	Po Te
Radium G (Uranblei)	↓α Ra G	82	206,0	IV	stabil	—	—	—	—	nimmt dauernd zu	Pb —

B. Familie des Actiniums.

1	2	3	4	5	6	7	8	9		10	11
Element	Symbol und Stammbaum	Platznummer	Atomgewicht	Gruppe des periodischen Systems	T	Strahlung	$R_{15^0}^{760}$ (cm)	D		M_r (Ra = 1,00)	Führerelement Chem. Analogon
								β-Strahlung	γ-Strahlung		
Uran Y	UY	90	*230*	IV	24,6 h = $8{,}86 \cdot 10^4$ s	β	—	$\sim 2{,}3 \cdot 10^{-3}$	—	$7{,}1 \cdot 10^{-8}$	Th —
Protactinium	Pa	91	*230*	V	$\sim 10^4$ a = $\sim 10^{11}$ s	α	3,67	—	—	$\sim 0{,}3$	Pa Ta
Actinium	Ac	89	*226*	III	20 a = $6{,}3 \cdot 10^8$ s	β	—	—	—	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	Ac La
Radioactinium	Rd Ac	90	*226*	IV	18,9 d = $1{,}63 \cdot 10^6$ s	α, β, γ	4,68	$4 \cdot 10^{-3}$	$2{,}77 \cdot 10^{-2}$ 3,65	$1{,}31 \cdot 10^{-6}$	Th —
Actinium X	Ac X	88	*222*	II	11,2 d = $9{,}7 \cdot 10^5$ s	α	4,37	—	—	$7{,}79 \cdot 10^{-7}$	Ra Ba
Actinium-Emanation	Ac Em	86	*218*	O	3,92 s	α	5,79	—	—	$3{,}14 \cdot 10^{-12}$	Ra Em X
Actinium A	Ac A	84	*214*	VI	$2 \cdot 10^{-3}$ s	α	6,58	—	—	$1{,}59 \cdot 10^{-15}$	Po Te
Actinium B	Ac B	82	*210*	IV	36,1 m = $2{,}17 \cdot 10^3$ s	β, γ	—	klein	$5{,}77 \cdot 10^{-3}$ $2{,}23 \cdot 10^{-2}$ 1,54	$1{,}74 \cdot 10^{-9}$	Pb —
Actinium C	Ac C	83	*210*	V	2,16 m = 130 s	α, β	5,51	—	—	$1{,}04 \cdot 10^{-10}$	Bi —
Actinium C′	Ac C′	84	*210*	VI	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$ s	α	6,4	—	—	$6{,}35 \cdot 10^{-18}$	Po Te
Actinium C″	Ac C″	81	*206*	III	4·76 m = 286 s	β, γ	—	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	3,5	$2{,}29 \cdot 10^{-10}$	Tl —
Actinium D (Actiniumblei)	Ac D	82	206	IV	stabil	—	—	—	—	nimmt dauernd zu	Pb —



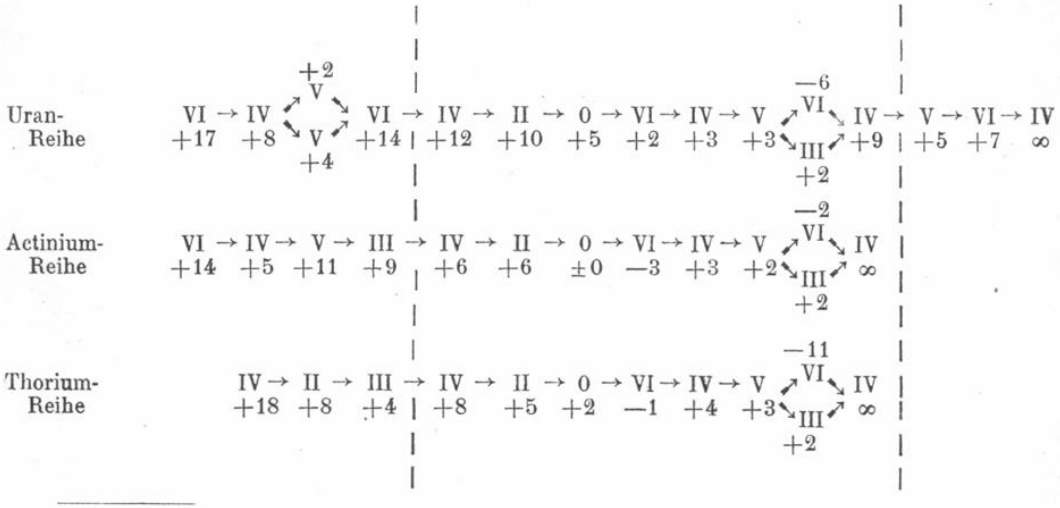
C. Familie des Thoriums.

1	2	3	4	5	6	7	8	9		10	11
Element	Symbol und Stammbaum	Platznummer	Atomgewicht	Gruppe des periodischen Systems	T	Strahlung	$R_{15^0}^{760}$ (cm)	D β-Strahlung	D γ-Strahlung	M_r	Führerelement Chem. Analogon
Thorium	Th	90	232,1	IV	$1{,}65 \cdot 10^{10}$ a = $5{,}2 \cdot 10^{17}$ s	α	2,90	—	—	$3{,}3 \cdot 10^{9}$	Th —
	↓ α										
Mesothorium 1	Ms Th 1	88	*228*	II	6,7 a = $2{,}1 \cdot 10^{8}$ s	β	—	—	—	1,00	Ra Ba
	↓ β										
Mesothorium 2	Ms Th 2	89	*228*	III	6,2 h = $2{,}23 \cdot 10^{4}$ s	β, γ	—	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$ bis $3{,}4 \cdot 10^{-2}$	0,027 5,98 Al; 1,1 Pb	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$	Ac La
	↓ β										
Radiothorium	Rd Th	90	*228*	IV	1,90 a = $6{,}0 \cdot 10^{7}$ s	α, β	4,02	klein	—	0,28	Th —
	↓ α										
Thorium X	Th X	88	*224*	II	3,64 d = $3{,}14 \cdot 10^{5}$ s	α	4,35	—	—	$1{,}46 \cdot 10^{-3}$	Ra Ba
	↓ α										
Thorium-Emanation	Th Em	86	*220*	O	54,5 s	α	5,06	—	—	$2{,}48 \cdot 10^{-7}$	Ra Em X
	↓ α										
Thorium A	Th A	84	*216*	VI	0,14 s	α	5,68	—	—	$6{,}24 \cdot 10^{-10}$	Po Te
	↓ α										
Thorium B	Th B	82	*212*	IV	10,6 h = $3{,}82 \cdot 10^{4}$ s	β, γ	—	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$ $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ 1,9	$1{,}67 \cdot 10^{-4}$	Pb —
	↓ β										
Thorium C	Th C	83	*212*	V	60,8 m = $3{,}65 \cdot 10^{3}$ s	α, β	4,79	$4{,}8 \cdot 10^{-2}$	—	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$	Bi —
Thorium C′	α 35% / β 65% → Th C′	84	*212*	VI	$\sim 10^{-11}$ s	α	8,62	—	—	$\sim 10^{-20}$	Po Te
Thorium C″	Th C″ → α	81	*208*	III	3,20 m 192 s	β, γ	—	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	7,22 Al; 1,5 Pb	$2{,}88 \cdot 10^{-7}$	Tl —
	↓ β										
Thorium D (Thoriumblei)	Th D	82	208,0	IV	stabil	—	—	—	—	nimmt dauernd zu	Pb —

relative Gleichgewichtsmenge (im radioaktiven Gleichgewicht), wenn die Menge des Radiums (in der Uran- und Actinium-Reihe) bzw. des Mesothoriums 1 (in der Thoriumreihe) als Einheit gewählt wird. Als Führerelement der „Plejade" ist dasjenige Element bezeichnet, nach dem die ganze Plejade (Isotopen-Gruppe) benannt wird; unter „Chemisches Analogon" ist gegebenenfalls dasjenige bekanntere fremde Element genannt, dem die ganze Plejade sich in ihrem chemischen Verhalten am meisten anschließt. Experimentell bestimmte Atomgewichte sind in gewöhnlichem Druck, errechnete in Kursivdruck aufgeführt; Platznummer = Ordnungszahl = Kernladungszahl.

Wie die Betrachtung der vorstehenden Tabellen zeigt, führt die genetische Entwickelung der Radioelemente vom Uran und vom Thorium als Stammelementen in den drei Stammbäumen zu drei isotopen Bleiarten als stabilen Endprodukten des Zerfalls. Von diesen sind durch Atomgewichtsbestimmungen Uranblei und Thoriumblei mit Sicherheit, Actiniumblei mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit als neue, mit dem „gewöhnlichen" Blei in allen chemischen Eigenschaften identische Elemente erwiesen worden. Man erkennt ferner, daß die Actiniumreihe beim Uran II von der Uranreihe abzweigt. Verzweigungen kommen ferner in allen drei Reihen an analogen Stellen (bei Ra C, Ac C und Th C) vor, in der Uranreihe außerdem noch beim UX_1, führen hier jedoch durch Wiedervereinigung der Äste nochmals zu (vermutlich) identischen Zerfallsprodukten, die in der Actinium- und Thoriumreihe stabiles Endprodukt sind, während in der Uranreihe die Entwickelung noch weiter geht. Bei den eben genannten einander entsprechenden Gabelungen der drei Reihen infolge „dualen" Zerfalls handelt es sich jedesmal um ein Nebeneinander von α- und β-Zerfall desselben Radioelements; die Abzweigung der Actiniumreihe von der Uranreihe kommt dagegen durch den nur in diesem einen Falle beobachteten dualen α-Zerfall des U II zustande[1468], während das UX_1 dualen β-Zerfall erleidet.

Ähnlichkeiten und Unterschiede der drei Radiofamilien gehen am deutlichsten aus einer schematischen Zusammenstellung hervor, wie sie im folgenden gegeben wird. Hierbei ist jedes Radioelement in den drei Reihen nur mit



[1468] Über die Genesis der Actiniumreihe siehe die Monographie von M. C. Neuburger, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge *26*, 315 (1922).

der Wertigkeitsziffer der Gruppe des periodischen Systems, der es angehört, gekennzeichnet. Die dabei aufgeführten arabischen Ziffern bedeuten den Exponenten der Zehnerpotenz der (abgerundeten) Halbierungszeit in Sekunden, gestatten also eine Vergleichung der Lebensdauer der einander entsprechenden Glieder in der Entwickelung. Als Ursprungselement der Actiniumreihe ist das Uran II aufgeführt.

Es fällt auf den ersten Blick die vollkommene Gleichheit der Gruppenfolge in den drei Reihen zwischen den beiden gestrichelten Linien auf. Beim Actinium und beim Thorium endet die Zerfallsreihe an der zweiten gestrichelten Linie. Links von der ersten Linie zeigen die drei Reihen individuelle Besonderheiten. Mit dem Gliede, das jedesmal auf die Emanation (Gruppe 0) folgt, springen die Reihen in die vorhergehende Horizontalreihe des periodischen Systems über. Übereinander stehende Elemente mit gleicher Gruppennummer in den drei Reihen sind isotop, ebenso die auf derselben Seite (rechts oder links) von der Emanation stehenden Elemente gleicher Gruppennummer in derselben Radioreihe.

Analogien zeigen sich bei den drei Reihen auch in der Aufeinanderfolge langlebigerer und kurzlebigerer Radioelemente derselben Reihe; zwischen den gestrichelten Linien tritt dies augenfällig hervor, während die vorangehenden Glieder auch hier wieder ihre Besonderheiten entwickeln.

Infolge des Zusammentreffens der Isotopen aus verschiedenen Familien erhalten einige Plätze des periodischen Systems eine besonders starke Besetzung. Die Einordnung aller bisher sicher bekannten 41 Radioelemente in das periodische System gibt die nachfolgende Übersicht. Die Isotopen derselben Plejade sind im allgemeinen nach fallendem Atomgewicht (kursiv gedruckte Werte sind nur theoretisch abgeleitet) geordnet; eine Ausnahmestellung nimmt das „Führerelement" ein, das der Plejade den Namen gibt.

Zwischen der Lebensdauer und dem Atomgewicht bestehen Beziehungen, welche durch die Fajanssche Regel[1469] dargestellt werden. Danach nimmt innerhalb derselben Plejade bei den α-Strahlern die Lebensdauer mit dem Atomgewicht ab, bei den β-Strahlern hingegen mit fallendem Atomgewichte zu. Ausnahmen bilden Ac X, Ac B und Po.[1470]

Einordnung der Radioelemente in das periodische System.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII
	79	80	81	82	83	84	85
	Au 197,2	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209,0	Po *210*	?
			Ra C″ *210*	Ra B *214*	Ra C *214*	Ra A *218*	
			Th C″ *208*	Th B *212*	Th C *212*	Th A *216*	
			Ac C″ *206*	Ac B *210*	Ac C *210*	Ac A *214*	
				Ra D *210*	Ra E *210*	Ra C′ *214*	
				Th D 208,0		Th C′ *212*	
				Ac D *206*		Ac C′ *210*	
				Ra G 206,0			
86	87	88	89	90	91	92	
Ra Em 222	?	Ra 226,0	Ac *226*	Th 232,1	Pa *230*	U I 238,2	
Th Em *220*		Ms Th 1 *228*	Ms Th 2 *228*	UX_1 *234*	UX_2 *234*	U II *234.*	
Ac Em *218*		Th X *224*		UY *230*	UZ *234*		
		Ac X *222*		Io *230*			
				Rd Th *228*			
				Rd Ac *226*			

[1469] K. Fajans, Physik. Ztschr. *14*, 950 (1913).

[1470] Eine vervollständigte Zusammenstellung in Meyer-Schweidler, Radioaktivität, S. 432.

Innerhalb derselben Plejade finden sich also Elemente mit recht verschiedenen Atomgewichten (bis zu acht Einheiten Differenz) vor. Die Identität ihres chemischen Verhaltens beruht auf der Gleichheit der Kernladung und des Aufbaus der Elektronenhülle. Manche Plejaden enthalten aber noch Elemente, die außerdem gleiche Atomgewichte besitzen. Ob es sich dabei nur um annähernde Gleichheit oder um völlige Übereinstimmung der Atomgewichte, also einen höheren Grad der Isotopie, handelt, ist augenblicklich noch unentschieden. Überhaupt wird die Frage nach der Möglichkeit genau gleicher Atommassen bei irgendwie verschiedenem Kernaufbau noch lebhaft diskutiert. Sie gehört zu den Problemen der Kernchemie und Kernphysik, deren Lösung noch manche Schwierigkeiten bereiten dürfte.[1470a]

Weiterhin sei noch auf gewisse Eigentümlichkeiten der β-Strahlung der Radioelemente aufmerksam gemacht. Im allgemeinen ist anzunehmen, daß eine eindeutige Kernzerfallsreaktion entweder nur α-Strahlen oder nur β-Strahlen liefert, sofern diese Korpuskeln aus dem Kern stammen; denn sonst wäre ja die allgemeine Gültigkeit der Verschiebungssätze unverständlich. Treten beide Arten von Strahlungen nebeneinander auf, dann handelt es sich um dualen Zerfall, wie bei den Elementen Ra C, Ac C und Th C, also um ein Nebeneinander von zwei verschiedenen ultrachemischen Prozessen und demgemäß um die Entstehung zweier verschiedener Abkömmlinge desselben Mutterelements. Nun sind aber einige Fälle bekannt (Ra, Rd Ac, Rd Th), in denen neben α-Strahlung auch β-Strahlung emittiert wird, ohne daß bisher ein der β-Strahlung entsprechendes Produkt nachgewiesen werden konnte. Wenn man für diese Fälle auch die Möglichkeit eines dualen Zerfalls offen lassen kann, in der Erwartung, daß weitere Fortschritte der Radiochemie die Entdeckung eines noch unbekannten β-Zerfalls-Produktes bringen, so ist doch andrerseits auch denkbar, daß die hierbei auftretenden β-Strahlen nicht Elektronen aus dem Kern führen, sondern Elektronen aus der Hülle des zerfallenden Radioatoms, deren Ersatz von außen her erfolgt, oder aber Elektronen, die sonstwie auf sekundärem Wege freigemacht werden.

Endlich verdient noch Erwähnung die Tatsache, daß als einzige Elemente außerhalb der letzten beiden Horizontalreihen des periodischen Systems die Metalle Kalium und Rubidium Radioaktivität zeigen.[1471] Es handelt sich hierbei um sehr schwache, homogene β-Strahlung, die beim Kalium durchdringender ist als beim Rubidium. Letztere steht in ihren Eigenschaften zwischen den β-Strahlungen von Uran X_1 und Radium. Die mittlere Lebensdauer des Rubidiums hat schätzungsweise die Größenordnung 10^{11} Jahre, die des Kaliums ist rund fünfmal so groß. Bei beiden Elementen ist die Radioaktivität eine Atomeigenschaft, genau wie bei den übrigen Radioelementen. Zerfallsprodukte sind bisher nicht nachgewiesen worden; daher herrscht noch wenig Klarheit über dieses Phänomen. Auffallend ist, daß sich keinerlei Andeutung von Radioaktivität beim Cäsium findet. Möglicherweise sind seine Strahlen wegen besonders großer Weichheit nicht nachweisbar.

573. Spektren von Isotopen. Isotope Elemente müssen irgendwelche Verschiedenheiten im Bau der Atomkerne aufweisen — denn sonst wären ihre Atome ja identisch —, also, wenn nicht in Art und Zahl der

[1470a] Gleichheit der Kernmassen bei verschiedenen Kernladungszahlen kommt bei gewöhnlichen Elementen mehrfach vor; siehe die Fußnote 1373b.

[1471] Wegen aller Einzelheiten sei auf die Monographie von M. C. Neuburger, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge *26*, 229 (1922) verwiesen.

Kern-Bausteine, so doch zum mindesten in ihrer Anordnung.[1472] Daher ist auch bei den höchsten Graden von Isotopie eine gewisse Verschiedenheit im Zustande der Elektronenhülle zu erwarten und zwar am ehesten noch hinsichtlich der innersten, in Kernnähe kreisenden Elektronen. Nun wissen wir aber (s. S. 1377), daß die Hochfrequenzspektren von Isotopen innerhalb der bis jetzt erreichten Meßgenauigkeit identisch sind. Es wäre daher nicht überraschend, wenn auch die optischen Spektren, deren Ursprung doch Elektronensprünge im peripheren Teil der Elektronenhülle bilden, identisch erschienen. Doch könnten hier wegen der wesentlich (etwa 100fach) größeren Meßgenauigkeit der optischen Spektroskopie (gegenüber der Röntgenspektroskopie) noch sehr geringfügige Verschiedenheiten bemerkt werden. Da die Angaben[1473] über Verschiedenheit oder Gleichheit der optischen Spektren von Isotopen noch widerspruchsvoll sind, ist anzunehmen, daß die etwaigen Verschiedenheiten hart an der Grenze der Nachweisbarkeit liegen.

Dagegen ist der optische Nachweis von Isotopen mit Hilfe solcher Spektren gelungen, deren Träger nicht das Atom, sondern die Molekel ist. Es sind das die Bandenspektren binärer Verbindungen. Im ultraroten Rotationsschwingungsspektrum des Chlorwasserstoffs konnten z. B. die zu Cl_{35} gehörigen Frequenzen neben den dem Cl_{37} angehörigen festgestellt werden.[1474] Es ist zu hoffen, daß die Untersuchung derartiger Spektren für die Isotopenforschung noch weitere wertvolle Ergebnisse liefert. In den Rotationsschwingungsspektren drückt sich eine der nur spärlich vorhandenen energetischen Funktionen der Kernmassen aus (s. S. 1317). In Fällen von Isotopie höheren Grades muß freilich auch diese Methode versagen.

B. Chemische und ultrachemische Wirkungen der Korpuskularstrahlung.

574. Chemische Wirkungen von α- und β-Strahlen, Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen. Daß Korpuskularstrahlen chemische Wirkungen hervorzubringen vermögen, ist häufig beobachtet worden.[1475] Es ist das auch von vornherein zu erwarten in allen den Fällen, in denen die Energie der Korpuskularstrahlung einer elektromagnetischen Schwingung von so hoher Frequenz entspricht, daß der zur Photolyse erforderliche Mindestquant $h \cdot \nu$ erreicht oder überschritten wird. Soweit bisher quantitative Bestimmungen vorliegen, entsprechen die chemischen Wirkungen der Korpuskularstrahlen nicht etwa nur dem durch sie bewirkten Transport elektrischer Ladungen und dem der übertragenen Gesamtladung äquivalenten elektrolytischen Effekt, sondern sind von viel höherer Größenordnung, etwa von derjenigen der Anzahl Gasionenpaare (siehe Fußnote 1371c, Seite 1316),

---

[1472] Man könnte das Vorkommen gleich schwerer Atomkerne von verschiedenem Aufbau als ultrachemische Isomerie bezeichnen.

[1473] Meyer-Schweidler, Radioaktivität, S. 370. Siehe andrerseits T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London, A *96*, 388 (1920); C. B. *1920*, I, 768; W. D. Harkins und L. Aronberg, Journ. Amer. Chem. Soc. *42*, 1170 (1920); C. B. *1920*, III, 906.

[1474] F. W. Loomis, Astrophys. Journ. *52*, 248 (1920); Physik. Ber. *2*, 348 (1921); A. Kratzer, Ztschr. f. Physik *3*, 460 (1920).

[1475] Zusammenstellungen sind zu finden bei: Meyer-Schweidler, Radioaktivität, S. 179ff.; Marx, Handbuch der Radiologie, II, S. 262ff.; IV, S. 19; G. C. Schmidt, Die Kathodenstrahlen (Die Wissenschaft, Heft 2, Vieweg, Braunschweig, 1907). Siehe ferner S. C. Lind, Ztschr. f. physik. Chem. *84*, 759 (1913); M. Le Blanc, ebenda *85*, 511 (1913); H. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc. *38*, 280 (1916); C. B. *1906*, I, 1122.

die bei der Absorption der Korpuskularstrahlung entstehen. Es ist daher sehr wohl möglich, daß Ionisation die Vorstufe vieler chemischer Wirkungen von Korpuskularstrahlen ist. Andrerseits sind aber auch Erscheinungen beobachtet worden, die wenigstens qualitativ als einfache Ladungsübertragungen gedeutet werden können, wie die Reduktion von Merkurisalz, Ferrisalz und anderen Verbindungen durch Kathodenstrahlen und β-Strahlen. Auch die Wirkung dieser Strahlenarten auf die photographische Platte gehört hierher. In analoger Weise wirken Becquerel-Strahlen auf entgegengesetzt geladene Kolloide entladend und somit ausflockend. Auch im festen Zustande unterliegen viele Stoffe derartigen Einwirkungen. Hierher gehört die Färbung von Steinsalz durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen, sowie die zahllosen Färbungen und Farbänderungen der verschiedensten Mineralien unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen oder β-Strahlen. Einschlüsse von α-Strahlern lassen um den Einschluß herum kleine farbige (pleochroitische) Höfe entstehen, deren Halbmesser der Reichweite entspricht.

Vornehmlich der β-Strahlung ist eine Anzahl von Umwandlungserscheinungen zuzuschreiben, die unter der Wirkung radioaktiver Präparate verlaufen, so die Umwandlung weißen Phosphors in roten, monosymmetrischen Schwefels in rhombischen u. a.

Auf der α-Strahlung beruht dagegen ganz oder vorwiegend die Bildung von Ozon aus Sauerstoff, die man in der Umgebung starker Radiopräparate in auffälliger Weise beobachtet, ferner die Zersetzung des Wassers zu Knallgas (mit einem kleinen Fehlbetrage an Sauerstoff, der mit der Entstehung von Wasserstoffperoxyd zusammenhängt). Dem gebildeten Ozon sind allerhand Oxydationswirkungen zuzuschreiben, die in der Nähe radioaktiver Stoffe an der Luft eintreten. Becquerel-Strahlen zersetzen auch Halogenwasserstoff und Haloide, so daß z. B. Radiumbromid durch seine eigenen Strahlen an der Luft allmählich in Karbonat und Bromat umgewandelt wird. Die Zerlegung des Wassers ist die Ursache für das Auftreten beträchtlicher Drucke in Gefäßen, die feuchte Radiumpräparate enthalten; es ist gelegentlich bis zur Zertrümmerung des Gefäßes gekommen.

Andrerseits werden durch Becquerel-Strahlen auch Vereinigungsreaktionen ausgelöst (z. B. Knallgas in Wasser, Chlorknallgas in Chlorwasserstoff verwandelt). Technisch wichtig ist die Erscheinung, daß Hahnfett unter der Einwirkung von Becquerel-Strahlen hart wird, so daß sich geschmierte Hähne festsetzen. Hierbei spielt wohl die Aktivierung der eingeschlossenen Gase eine wesentliche Rolle.

Endlich rufen α- und vor allem β-Strahlen in den Zellen lebender Gewebe tiefgreifende Veränderungen hervor, die besondere Vorsichtsmaßregeln beim Arbeiten mit starken Radiopräparaten notwendig machen. Je nach Intensität und Dauer der Einwirkung entstehen nämlich leichtere Reizungen, Entzündungen und schließlich schwere, schlecht heilende Zerstörungen der Haut und des Unterhautgewebes, die sogar den Verlust von Gliedmaßen zur Folge haben können.

Bei den Kanalstrahlen kommt zu der energetischen Wirkung der Strahlung noch die chemische Wirkung des Korpuskelmaterials hinzu, so daß z. B. Wasserstoff-Kanalstrahlen reduzierend, Sauerstoff-Kanalstrahlen oxydierend wirken. Bei Kanalstrahlen aus Schwefelwasserstoff wird metallisches Silber nicht von allen Korpuskeln angegriffen, sondern nur von den schwefelhaltigen.

575. Ultrachemische Wirkungen von α-Strahlen: Atomzertrümmerung. Die Reichweite der α-Teilchen in Luft bestimmter Dichte dient bekanntlich zur Kennzeichnung einer bestimmten Art von α-Strahlung und des Radioelements, das sie aussendet. E. RUTHERFORD[1476] bemerkte beim Studium des Durchganges sehr rascher α-Teilchen, wie sie insbesondere von einem Präparat von Ra C (oder richtiger von dessen kurzlebigem Abkömmling Ra C′) ausgesandt werden, durch verschiedene Gase das Auftreten von Korpuskeln sehr viel größerer Reichweite, die an den von ihnen hervorgerufenen Szintillationen erkannt wurden. Sie erwiesen sich als einfach positiv geladene Wasserstoffatome, also freie Wasserstoffkerne, mithin als Analoga der α-Korpuskeln, die ja freie Heliumkerne sind.

Die neuen Korpuskeln entstehen aber nicht nur aus freiem Wasserstoff, sondern auch aus beliebigen Wasserstoffverbindungen, und zwar augenscheinlich infolge zentraler Zusammenstöße der α-Teilchen mit Wasserstoffatomen. Dieses Phänomen bot nichts besonders Auffälliges; denn daß der leichtere Wasserstoffkern beim Aufprall des viermal so schweren Heliumkerns mit größerer Geschwindigkeit weggeschleudert wird, als sie der Heliumkern besaß, entspricht den Gesetzen der Mechanik bzw. Elektrodynamik. Unerwarteterweise entstanden aber auch beim Bombardieren anderer Elementaratome mit raschen α-Teilchen Wasserstoff-Korpuskeln von großer und von Element zu Element wechselnder Reichweite. Es scheint also, daß beim Beschuß mit α-Teilchen Wasserstoffkerne aus den Kernen dieser Elemente herausgeschossen werden. Die Anfangsgeschwindigkeit der entbundenen Wasserstoff-Korpuskeln ist dabei so groß, daß ihre Energie nicht allein durch den Aufprall der α-Teilchen bestritten sein kann, sondern z. T. aus der inneren Energie des getroffenen und gesprengten Atomkerns stammen muß. Dafür spricht auch der Umstand, daß sie nicht nur nach vorwärts, sondern mit sehr bedeutender Geschwindigkeit auch nach rückwärts wegfliegen. Die von den α-Korpuskeln des Ra C′ von 6,94 cm Reichweite erzeugten schnelleren Korpuskeln zeigten, wenn sie aus Wasserstoff stammten, etwa 29 cm Reichweite, beim Beschuß anderer Elemente ergaben sich folgende Werte:

	Maximale Reichweiten (in cm)			
Element	Richtung nach vorwärts	Richtung nach rückwärts	Z	A
Bor	58	38	5	(10);11
Stickstoff	40	18	7	14
Fluor	65	48	9	19
Natrium	58	36	11	23
Aluminium	90	67	13	27
Phosphor	65	49	15	31

Besonders auffällig ist die ungeheure Geschwindigkeit der aus Aluminium stammenden H^+-Korpuskeln.

Die im vorstehenden aufgeführten Elemente sind die einzigen, bei denen bisher die künstliche Atomzertrümmerung durchgeführt werden konnte. Daß Elemente mit höheren Kernladungszahlen sich als unempfindlich erweisen, ist nicht weiter wunderbar; denn hier wird die Konzentration gewaltiger positiver Ladungen im Kern den Anprall der α-Teilchen verhindern, indem die elektrostatische Abstoßung letztere schon vor der Berührung mit dem

[1476] Phil. Mag. [6] *37*, 537; 562; 571; 581 (1919); *42*, 809 (1921); *44*, 417 (1922); Proc. Roy. Soc. London A *97*, 374 (1920), z. T. mit J. CHADWICK.

fremden Kern zur Umkehr zwingt. Dagegen ist nicht ohne weiteres ersichtlich, warum die Spaltbarkeit der Kerne sich gerade auf die genannten sechs Elemente beschränkt. Ein Hinweis auf den vermutlichen tieferen Grund dieser Erscheinung liegt in der Tatsache, daß die Kernladungszahl aller dieser Elemente (in der obigen Tabelle unter Z verzeichnet) ungerade ist und das Atomgewicht (A) sich nach der Formel $A = 4n + a$ berechnet, wenn n die Reihe der ganzen Zahlen von 2 bis 7 und a die feste Zahl 3 darstellt (nur beim Stickstoff ist $a = 2$). Man kann also den Kern dieser Elemente als aus n Heliumkernen und 3 (nur bei Stickstoff 2) Wasserstoffkernen aufgebaut betrachten. Nimmt man dann an, daß der abspaltbare Wasserstoffkern in bestimmter, ziemlich lockerer Weise in den komplexen Atomkernen dynamisch gebunden ist, so kommt man zu einer den Beobachtungen in befriedigender Weise gerecht werdenden Anschauung über den Prozeß des erzwungenen Atomzerfalls.

Es ist anzunehmen, daß diese Art von partieller ultrachemischer „Elementaranalyse“ noch tiefere Einblicke in das Wesen der Atomkerne gestatten und damit diese durch so gewaltige Energieanhäufungen ausgezeichneten Gebilde unserem Verständnis näher bringen wird.