

Molekül	Dissoziationsenergie in kcal/Mol	entsprechendes HX <sup>+</sup> Radikal
H <sub>2</sub>	103	HHe <sup>+</sup>
HF	137	HNe <sup>+</sup>
HCl	102	HA <sup>+</sup>
HBr	83	HKr <sup>+</sup>

Tab. 4. Zuordnung der H-Edelgas-Ionen zu Halogenwasserstoffen.

Die entsprechenden Bildungswärmen sind 400 kcal pro Mol bei H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und 250 kcal/Mol bei NH<sub>3</sub> bzw. 457 kcal/Mol bei NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und 392 kcal/Mol bei CH<sub>4</sub>. Aus diesen Werten kann man entnehmen, daß durch die positive Ladung im H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eine zu-

sätzliche Bindungsenergie gegenüber den strukturell gleichen Molekülen NH<sub>3</sub> bzw. CH<sub>4</sub> auftritt.

Analog ist anzunehmen, daß beim Übergang von den in der 1. Spalte der Tab. 4 aufgeführten Molekülen zu den entsprechenden H-Edelgas-Ionen (Spalte 3) eine zusätzliche Energie gewonnen wird.

Die Dissoziationsenergie der H-Edelgas-Ionen ist also größer als die der ihnen entsprechenden Moleküle. Bei HA<sup>+</sup> und HKr<sup>+</sup> muß die Zusatzenergie größer sein als 1 bzw. 20 kcal/Mol, damit, wie oben ausgeführt,  $D(\text{HA}^+)$  bzw.  $D(\text{HKr}^+)$  größer als  $D(\text{H}_2)$  ist.

## Über den Reaktionsmechanismus organischer Moleküle in der positiven Säule einer Glimmentladung

Von H. SCHÜLER und M. STOCKBURGER

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen  
(Z. Naturforschg. **12 a**, 507—513 [1957]; eingegangen am 16. März 1957)

Die Kenntnis des Reaktionsmechanismus, der in einer Glimmentladung mit organischen Molekülen zur Erzeugung von Spektren führt, ist notwendig, um Hinweise für deren Träger zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde bei einer Reihe von Spektren die Intensität in Abhängigkeit vom Entladungsstrom (Druck als Parameter) mit Hilfe eines Multipliers gemessen. Diese Intensitäts-Strom-Messungen ergaben bisher zwei verschiedene Kurventypen (Typ I, Typ II). Der Kurventyp I entspricht der Anregung des Muttermoleküls durch Elektronenstoß. Dabei zeigen die Kurven, daß nur ein vom Entladungsstrom und Druck abhängiger Bruchteil der angeregten „Muttermoleküle“ seine Energie durch Strahlung abgibt, während der andere Teil (Transportenergie) seine Energie strahlungslos weiterreicht. Diese „Transportenergie“ wird aus den Kurven vom Typ I bestimmt und ihre Abhängigkeit vom Strom als „Differenzkurve“ bezeichnet. Der ähnliche Verlauf der Kurven vom Typ II und der Differenzkurven weist darauf hin, daß die durch Stoß zweiter Art weitergegebene „Transportenergie“ zu Reaktionen weiterverwendet wird, welche zur Ausstrahlung von Spektren mit dem Kurventyp II führen. Der Stoß zwischen angeregten und nicht angeregten Muttermolekülen scheint ein wesentlicher Prozeß zu sein, der das Leuchten organischer Moleküle in der Glimmentladung bestimmt. Auch beim He-Atom ist ein Fall beobachtet worden, der auf diesen Energie-mechanismus hinweist.

Es ist in früheren Arbeiten<sup>1</sup> gezeigt worden, daß man unter bestimmten Bedingungen das Leuchten organischer Moleküle in der positiven Säule einer Glimmentladung beobachten kann. Die hierbei auftretenden Spektren gehören nicht immer der „Mutter“-Substanz an, sondern rühren auch von kurzlebigen Bruchstücken (Radikalen) oder von neuen, erst in der Entladung gebildeten stabilen Molekülen her. Um die Vorgänge, die sich am Einzelmolekül in der Entladung abspielen, beurteilen zu können, ist es notwendig, die Träger der beob-

achteten Spektren zu bestimmen. Das Auftreten identischer Spektren bei verschiedenen Molekülen gibt einen Hinweis für die Natur des Trägers. Zu seiner definitiven Festlegung sind jedoch weitere Kriterien notwendig. Diese können z. B. durch Schwingungs- und Rotationsanalyse (wenn möglich) und die Untersuchung der Spektren deuterierter Moleküle gewonnen werden.

Bei den oft sehr diffusen und strukturlosen Spektren lassen sich die beiden letztgenannten Methoden nicht anwenden; man muß in solchen Fällen nach neuen Kriterien suchen. Bei unseren Untersuchungen hat sich nun gezeigt, daß die Intensität verschiedener Spektren nicht in gleicher Weise vom Ent-

<sup>1</sup> H. SCHÜLER, Spectrochim. Acta **4**, 85 [1950]. — H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Spectrochim. Acta **6**, 288 [1954]. — H. SCHÜLER, Jahrb. d. Max-Planck-Gesellschaft 1954, S. 178.



ladungsstrom und Gasdruck abhängt. Aus diesem unterschiedlichen Verhalten ergeben sich Hinweise für den Anregungsmechanismus in der Entladung, dessen Kenntnis neue Anhaltspunkte für den Träger liefert. Statt der umständlichen Intensitätsmessungen mit der photographischen Platte wurde die Intensität mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers bestimmt<sup>2</sup>.

Setzt man für die Anregung eines Spektrums in der Glimmentladung reine Elektronenstoßanregung voraus, so ergibt sich für die Intensität eines Übergangs  $j \rightarrow k$  folgende Beziehung:

$$J_{jk} = \frac{N_0 p}{e} \frac{i}{q} \frac{\int_{E_j}^{\infty} Q_{jk}(E) \cdot (2E/m)^{1/2} f(E, X/p) dE}{u^-(X/p)}, \quad (1)$$

wo  $N_0$  die Zahl der Teilchen pro  $\text{cm}^3$  beim Druck 1 mm Hg,  $p$  der Druck in mm Hg,  $e$  und  $m$  Ladung und Masse des Elektrons,  $i$  die Stromstärke,  $q$  der Querschnitt der Entladungsröhre,  $E$  die Energie eines Elektrons,  $Q_{jk}(E)$  die Anregungsfunktion für den Übergang  $j \rightarrow k$ ,  $f(E, X/p)$  die Energieverteilung der Elektronen bei der Feldstärke  $X$  und dem Druck  $p$ , und  $u^-$  die Driftgeschwindigkeit der Elektronen in Feldrichtung sind. Da sich die Feldstärke in dem benutzten Strombereich von 0,5–5 A bei variierender Stromstärke fast nicht ändert, ist nach (1) zu erwarten, daß die Intensität bei konstantem Druck linear von der Stromstärke abhängt.

Kontrollversuche mit einer reinen He-Entladung zeigen in dem Strombereich von 0,5–5 mA den erwarteten linearen Anstieg. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Intensität vom Strom für die He-Linie  $\lambda = 4713 \text{ \AA}$  ( $2^3\text{P} - 4^3\text{S}$ ) bei den Drucken  $p = 1,2$  und  $p = 0,3$  mm Hg. Der gleiche lineare Anstieg ist auch bei folgenden He-Linien gefunden worden:

$$\lambda = 4387 \text{ \AA} (2^1\text{P} - 5^1\text{D}),$$

$$\lambda = 4921 \text{ \AA} (2^1\text{P} - 4^1\text{D}),$$

$$\lambda = 4121 \text{ \AA} (2^3\text{P} - 5^3\text{S}).$$

Alle Messungen wurden bei  $p = 0,3$  und  $p = 1,2$  mm Hg durchgeführt.

Die organischen Moleküle zeigen für den Fall der Anregung des Muttermoleküls das gleiche lineare

Verhalten, wenn man bei kleinem Partialdruck<sup>3</sup> der Substanz mißt. In Abb. 2 ist für den 1. Anregungszustand des Toluols (Emissionsspektrum 2650–3300 Å) die Intensitäts-Strom-Kurve wiedergegeben. Das Bild erweitert sich nun, wenn man zu größeren Partialdrucken der Untersuchungssubstanz übergeht, und zwar treten dann Abweichungen von der Linearität auf in dem Sinne, daß mit steigender Stromstärke die Intensität nicht mehr proportional zum Strom anwächst (siehe Abb. 3, Toluol). Diese Abweichungen treten noch besser heraus bei dem Spektrum des Chlorbenzols (in Emission von 2698 Å nach Rot<sup>4</sup>), das bis herauf zu 10 mA bei verschiedenen Drucken gemessen wurde (siehe Abb. 4).

Da anzunehmen ist, daß es sich bei der Anregung des Muttermoleküls um eine Primäranregung durch Elektronenstoß handelt, würde die Abweichung von der Linearität darauf hinweisen, daß bei zunehmender Stromstärke nicht alle Moleküle ihre Anregungsenergie abstrahlen, sondern teilweise ihre Energie strahlungslos abgeben. Dieser Energieanteil soll als „Transportenergie“ bezeichnet werden. Da diese Transportenergie bei konstanter Stromstärke mit steigendem Druck größer wird, ist nicht zu erwarten, daß es sich dabei um einen Wandeffect handelt, vielmehr muß man annehmen, daß die Energie an andere Moleküle durch Stöße zweiter Art im Gasraum weitergereicht wird. Alle Kurven, die sich bei einer Primäranregung durch Elektronenstoß ergeben, einschließlich der linearen, sollen im folgenden als „Kurven vom Typ I“ bezeichnet werden.

In Tab. 1 sind 5 Primärprozesse angegeben, die prinzipiell in einer Entladung auftreten können, wobei zunächst noch offen bleibt, wie häufig die einzelnen Prozesse sind.

Nr.	Prozeß	Bemerkungen
1	$A + e \rightarrow A^* + e$	1 $R + B = A$
2	$A + e \rightarrow A^{**} + e$	
3	$A + e \rightarrow R + B + e$	
4	$A + e \rightarrow R^* + B + e$	
5	$A + e \rightarrow R + B^* + e$	

<sup>1</sup> A\*\* schließt alle höheren Anregungen mit ein.

Tab. 1. A: Muttermolekül; B: Restprodukt; R: Radikal.

<sup>2</sup> Siehe Diplomarbeit M. STOCKBURGER a. a. O.

<sup>3</sup> Hinter der Kühlfalle (siehe Anm. <sup>1</sup>) ist ein Vakuummeter angebracht, mit dem man zunächst den He-Druck  $p_0$  und dann bei strömender Untersuchungssubstanz den Gesamtdruck  $p_1$  in der Entladungsröhre ermittelt. Dieser ist stets

höher als  $p_0$ , weil das He durch den strömenden Dampf teilweise aus der Röhre verdrängt wird. Die Differenz  $p_1 - p_0$  ist dann ein Maß für den mittleren Partialdruck der Substanz in der Röhre.

<sup>4</sup> Siehe H. SCHÜLER u. E. LUTZ, Z. Naturforschg. **12a**, 334 [1957].

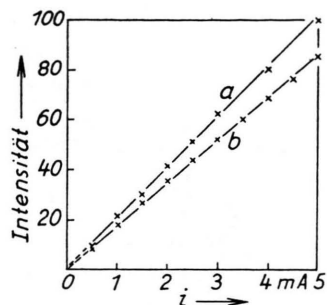


Abb. 1. He-Linie  $\lambda=4713 \text{ \AA}$  ( $2^3\text{P}-4^3\text{S}$ ).  
a)  $p=1,2 \text{ mm Hg}$ ; b)  $p=0,3 \text{ mm Hg}$ .

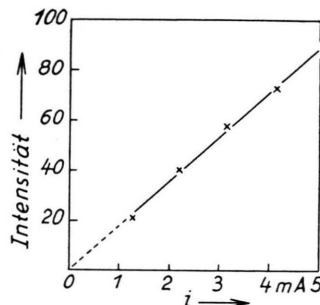


Abb. 2. Toluol, Anregung bei  $2830 \text{ \AA}$ .  
 $p_1-p_0=(0,6-0,45) \text{ mm Hg}$ .

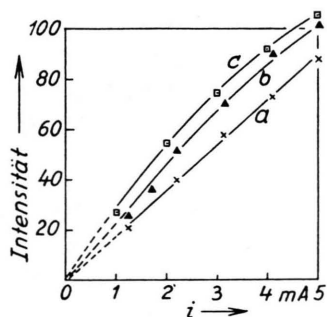


Abb. 3. Toluol, Anregung bei  $2830 \text{ \AA}$  bei verschiedenen Partialdrucken.

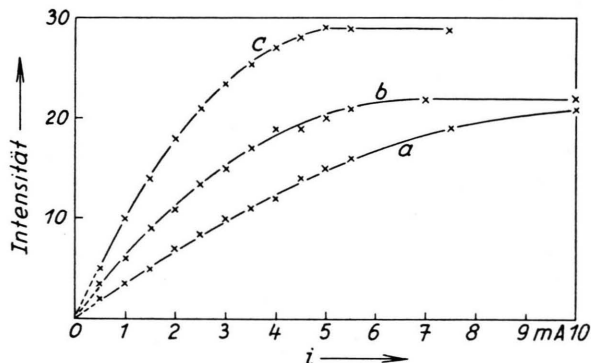


Abb. 4. Chlorbenzol, Anregung bei  $2950 \text{ \AA}$ .

Kurve	a	b	c
$p_1-p_0$	0,6–0,45	0,7–0,45	0,9–0,45 mm Hg

Kurve	a	b	c
$p_1-p_0$	0,3–0,13	0,6–0,25	0,75–0,3 mm Hg

### Primäre Prozesse

Bisher sind von uns Intensitäts-Strom-Messungen an Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), Toluol ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ ), Chlorbenzol ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ ) und Diphenylmethan ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) durchgeführt worden. Dabei hat sich gezeigt, daß bei der Anregung der Muttermoleküle, wie zu erwarten, „Kurven vom Typ I“ auftreten (nach Prozeß 1 der Tab. 1), gleichgültig ob man die diskreten Banden oder das auslaufende Kontinuum zur Messung benutzt. Es ist anzunehmen, daß auch der Prozeß 2, welcher alle höheren Anregungen des Muttermoleküls einschließt, eine wichtige Rolle spielt.

In der Entladung mit Toluol als Muttermolekül ist nun das „V-Spektrum“ untersucht worden, das als der tiefste Übergang des Benzylradikals ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ ) angesehen wird<sup>5</sup>. Zur Intensitätsmessung wurde die Bande  $4675 \text{ \AA}$  benutzt. Die Meßergebnisse sind in

Abb. 5 dargestellt. Wie man sieht, läßt sich beim kleinsten Druck (siehe Kurve c) der lineare Verlauf nachweisen, während bei den höheren Drucken die typische Abweichung auftritt.

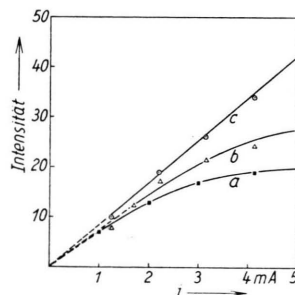


Abb. 5. Benzylradikal ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ ) in einer Toluolentladung, gemessen bei  $4675 \text{ \AA}$ .

Kurve	a	b	c
$p_1-p_0$	0,9–0,45	0,7–0,45	0,6–0,45 mm Hg

<sup>5</sup> H. SCHÜLER u. A. MICHEL, Z. Naturforschg. **10 a**, 459 [1955].

Man könnte bei der Feststellung der Primäranregung des „V-Spektrums“ in der Toluolentladung vielleicht noch den Einwand machen, daß es sich beim „V-Spektrum“ um einen Übergang zwischen höher angeregten Termen oder gar um ein Ionenpektrum des Toluols selbst handelt. Gegen diesen Einwand sprechen die Beobachtungen an anderen Substanzen (z. B.:  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot Cl$ , Phenyläthylchlorid;  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot Cl$ , Phenylpropylchlorid), wo zwar das „V-Spektrum“ mit merklicher Intensität auftritt, aber keine Anzeichen der Anregung des Toluols zu finden sind, also demnach auch kein Toluol im Entladungsraum vorhanden sein kann.

### Sekundäre Prozesse

Bisher wurden nur die Spektren der Muttermoleküle besprochen, die den primären Kurvenverlauf zeigten. Anders liegen die Verhältnisse, wenn z. B. in einer Entladung mit Chlorbenzol als Muttermolekül unter gewissen Entladungsbedingungen Benzolbanden ( $2603 \text{ \AA}$ ,  $2667 \text{ \AA}$ ,  $2739 \text{ \AA}$ ) beobachtet werden. Die Entstehung und Anregung des Benzols in einer Chlorbenzolentladung wird sich nicht mehr in einer „Kurve vom Typ I“ ausdrücken, vielmehr wird man einen anderen Kurventyp erwarten.

Abb. 6, wo die beiden Benzolbanden  $2603 \text{ \AA}$  ( $B_1^1$ ),  $2667 \text{ \AA}$  ( $B_0^0$ ) dargestellt sind, bestätigt das. Es ergeben sich Kurven, die bei kleinen Strömen stärker als linear ansteigen und sich zwanglos auf den Wert Null extrapolieren lassen. Zur Beurteilung der

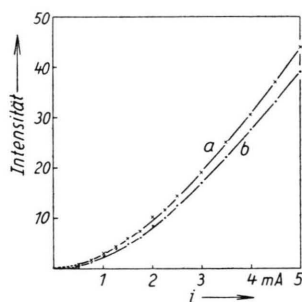


Abb. 6. Benzolbanden in einer Chlorbenzolentladung.

$p_1 - p_0 = (0,6 - 0,45) \text{ mm Hg}$ . a)  $\lambda = 2603 \text{ \AA}$  ( $B_1^1$ );

b)  $\lambda = 2667 \text{ \AA}$  ( $B_0^0$ ).

Krümmung bei kleinen Stromstärken ist in Abb. 10 die Abhängigkeit der Intensität vom Strom der Benzolbande  $2603 \text{ \AA}$  in doppeltlogarithmischem Maßstab aufgezeichnet (siehe Kurve a). Es zeigt sich, daß bei Werten bis etwa  $2 \text{ mA}$  die Kurve linear ist und eine Steigung von  $1,9$  hat, das heißt bei kleinen Strömen annähernd quadratisch ansteigt. Auf das Abbiegen bei höheren Stromstärken wird weiter unten noch eingegangen. Kurven dieser Art seien als „Kurven vom Typ II“ bezeichnet. Nun ist beim Chlorbenzol noch eine weitere Emission gefunden worden<sup>4</sup>. Es handelt sich um ein Spektrum, das, mit dem mittleren HILGER-Quarz-Spektrographen aufgenommen, kontinuierlich erscheint. Es erstreckt sich von etwa  $3400 - 4400 \text{ \AA}$ . In Abb. 7 sind Intensitäts-Strom-Kurven dieses Spektrums bei verschiedenen Partialdrucken wiedergegeben. Alle drei Kurven sind bei kleinen Strömen vom Typ II. In doppeltlogarithmischem Maßstab zeigt die Kurve b (siehe Abb. 10) einen linearen Anstieg mit der Steigung  $1,9$  wie die Benzolkurve (Benzol in Chlorbenzol). Auch die Kurven a und c der Abb. 7 zeigen in doppeltlogarithmischem Maßstab einen linearen Anstieg mit der Steigung  $1,9$ . Für die Deutung des kontinuierlichen Spektrums des Chlorbenzols, das a. a. O. diskutiert werden wird, ist zunächst wesentlich, daß es nicht in einem primären Prozeß erzeugt wird.

Beim Diphenylmethan ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ) zeigt das Spektrum des Muttermoleküls, das sich von  $2670 \text{ \AA}$  einige hundert  $\text{\AA}$  nach Rot hin erstreckt, bei  $2850 \text{ \AA}$  gemessen, wieder den primären Verlauf

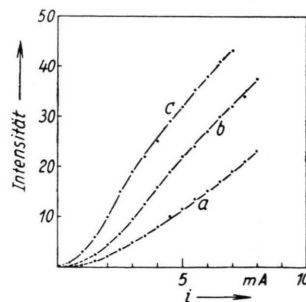


Abb. 7. Chlorbenzol, Kontinuum  $3400 - 4400 \text{ \AA}$ , gemessen bei  $3750 \text{ \AA}$ .

Kurve	a	b	c	
$p_1 - p_0$	0,5—0,2	0,75—0,3	1,0—0,45	mm Hg

<sup>6</sup> H. SCHÜLER u. A. MICHEL, Z. Naturforschg. **10 a**, 459 [1955].



(siehe Abb. 8, a). In einer solchen Entladung tritt nun noch mit ziemlich großer Intensität ein weiteres Spektrum auf, das mit einer ausgesprochenen Kante bei 2960 Å einsetzt und sich ohne ausgeprägte Struktur bis in die Gegend von 4000 bis 4300 Å erstreckt. Dieses Spektrum wurde früher<sup>6</sup> als Benzalradikal ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \dot{\text{C}}\text{H}$ ) diskutiert. Seine Intensitäts-Strom-Kurve zeigt den „Kurventyp II“ (siehe Abb. 8, b). In doppeltlogarithmischem Maßstab aufgetragen, ergibt sich eine Gerade mit der Steigung 2. Damit ist jetzt ein dritter Fall gefunden, wo die Intensität eines Spektrums mindestens bei kleinen Strömen annähernd quadratisch vom Strom abhängt. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß der Mechanismus, der zur Anregung der betreffenden Spektren führt, in allen Fällen der gleiche ist.

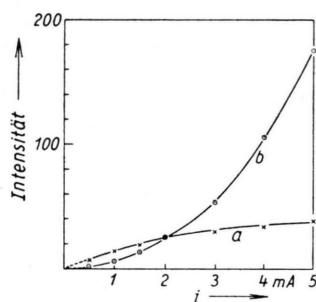


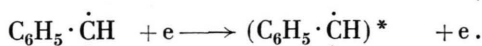
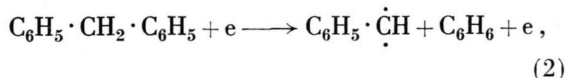
Abb. 8. Diphenylmethan; Bad 90 °C, Ofen 200 °C. a) Anregung des Diphenylmethanmoleküls bei 2850 Å; b) Benzalradikal, gemessen bei 3180 Å.

Bisher sind also zwei Typen von Kurven gefunden worden:

- Kurven vom Typ I, die auf eine primäre Anregung durch Elektronenstoß hinweisen.
- Kurven vom Typ II, die bei kleinen Strömen quadratisch vom Strom abhängen und auf einen sekundären Anregungsprozeß hindeuten.

### Diskussion der „Kurven vom Typ II“

Wegen der quadratischen Abhängigkeit vom Strom liegt es nahe, anzunehmen, daß die Spektren, welche den Kurventyp II zeigen, durch zwei Elektronenstoßprozesse hintereinander entstehen. Im Falle des Benzalradikals aus Diphenylmethan müßte man dann folgende Reaktionsprozesse annehmen:



Die Wahrscheinlichkeit jedoch, daß ein Radikal mit kurzer Lebensdauer durch ein Elektron angeregt werden kann, ist nicht so groß, daß man damit die ungewöhnlich starke Intensität des Benzalradikals<sup>6</sup> erklären könnte. Bei dem im Chlorbenzol beobachteten Kontinuum, das, wie oben erwähnt, im Bereich von 3400–4400 Å auftritt, liegen die Verhältnisse ähnlich.

Im folgenden sei nun auf eine andere Erklärungs-möglichkeit für die „Kurven vom Typ II“ aufmerksam gemacht. Der Verlauf der Kurven vom Typ I besagt, wie oben bereits bemerkt, daß nicht alle angeregten Muttermoleküle ihre Energie durch Strahlung abgeben, denn sonst müßten die Intensitäts-Strom-Kurven durchweg linear ansteigen. (Bei den kleinen Stromdichten von etwa 1 mA/cm<sup>2</sup>, Röhrenquerschnitt 3 cm<sup>2</sup>, sind Sättigungseffekte noch nicht zu erwarten.) Nun kann man aus den Kurven vom Typ I ablesen (siehe Abb. 3, Toluol), daß bei geringem Druck (zumindest bei Stromstärken bis 5 mA) der Anstieg linear ist, während mit zunehmendem Druck die Abweichung von der Linearität wächst. Daraus geht hervor, daß für die anfallende „Transportenergie“ offensichtlich die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Molekülen maßgebend ist. Um sich eine Vorstellung von der „Transportenergie“ in Abhängigkeit von der Stromstärke zu machen, ist in Abb. 9 die gemessene Kurve b der Abb. 4 (Chlorbenzol) gezeichnet und im Anfangspunkt die Tangente an die Kurve gelegt. Die Tangente gibt nun an, wie groß die Zahl der angeregten Moleküle in Abhängigkeit von der Stromstärke ist. Die Differenz zwischen der Tangente und der Kurve b (schraffiert gezeichnet) ist dann ein Maß für die „Transportenergie“. Trägt man diese Differenz in Abhängigkeit vom Strom auf, dann erhält man die Kurve d in Abb. 9. Kurven, die auf diese Weise gewonnen werden, sind im folgenden als

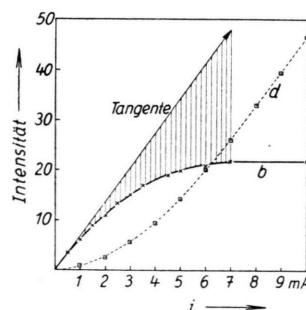


Abb. 9. Bestimmung der Differenzkurve d. Kurve b:  $p_1 - p_0 = (0,6 - 0,25)$  mm Hg.

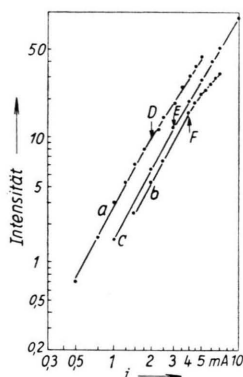


Abb. 10. a) Benzol in Chlorbenzol;  $\lambda = 2603 \text{ \AA}$  (s. Abb. 6, a);  
b) Kontinuum beim Chlorbenzol  $3400 - 4400 \text{ \AA}$  (s. Abb. 7, b);  
c) Differenzkurve (s. Abb. 9, d).

„Differenzkurven“ bezeichnet. Es fällt auf, daß diese Kurve große Ähnlichkeit mit dem Kurventyp II hat. Diese Ähnlichkeit wird noch eindrucksvoller, wenn man die Differenzkurve in doppeltlogarithmischem Maßstab zeichnet (siehe Abb. 10, c). Es ergibt sich dort für kleine Stromstärken ein linearer Verlauf mit der Steigung 1,9, d. h. die gleiche Steigung, wie sie die Kurven a (Benzol in Chlorbenzol) und b (Chlorbenzol  $3400 - 4400 \text{ \AA}$ ) aufweisen. Es sind nun bei allen bisher gemessenen Kurven vom Typ I Differenzkurven bestimmt worden. Dabei ergaben sich für die Steigungen in doppeltlogarithmischem Maßstab folgende Werte:

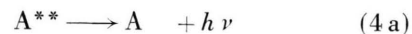
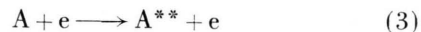
1,91   2,10   2,25   2,00   1,82   1,91   1,80   1,97

mit einem Mittelwert von 1,97. Die Streuung der einzelnen Werte erklärt sich durch die Fehler, die vom Anlegen der Tangente herrühren. Wenn man andererseits alle gemessenen Kurven vom Typ II in doppeltlogarithmischem Maßstab aufträgt, dann ergeben sich für die Steigungen folgende Werte:

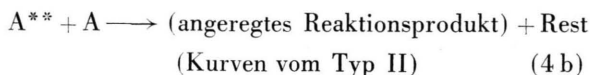
2,00   1,94   2,03   2,00   1,95   1,95

mit dem Mittelwert 1,98. Die Streuung ist hier kleiner, da man die gemessenen Werte unmittelbar zur Bestimmung der Steigung benutzen kann. Es liegt nahe, beim Vergleich dieser beiden übereinstimmenden Mittelwerte anzunehmen, daß zwischen den Differenzkurven und den Kurven vom Typ II ein innerer Zusammenhang besteht. Nun stellen die Differenzkurven die Energie (in Abhängigkeit vom Strom) dar, die beim Primärprozeß strahlungslos weitergegeben wird (Transportenergie). Die Ähnlichkeit der Differenzkurven mit den Kurven vom Typ II, welche besonders durch die übereinstimmenden Mittelwerte der Steigung unterstrichen wird,

legt es nahe, anzunehmen, daß die „Transportenergie“ zur Anregung der Spektren führt, welche den Kurventyp II zeigen. Zwischen beiden Anregungsprozessen besteht also ein Zusammenhang, der sich folgendermaßen darstellen läßt:



(Kurven vom Typ I)



An und für sich sollte die Energieübertragung in dem Prozeß (4b) linear mit der Stromstärke anwachsen, da die Konzentration der angeregten Moleküle  $A^{**}$  linear mit dem Strom zunimmt. Da aber die „Transportenergie“ entsprechend der Differenzkurve nicht linear ansteigt, so kann man auch nicht erwarten, daß der Prozeß (4b) linear verläuft. Daß die Energieübertragung gerade quadratisch vom Strom abhängt, folgt aus dem Experiment.

Der Grund hierfür ist vermutlich im Entladungsmechanismus zu suchen; denn mit steigender Stromstärke ändert sich die Temperatur im Gasraum und damit auch die Stoßzahl. Bisher wurde nur das Verhalten der Kurven vom Typ II und der Differenzkurven bei kleinen Stromstärken diskutiert. Bei wachsenden Stromstärken gehen beide Kurvenarten von einem quadratischen in einen linearen Anstieg über, was wieder ein Hinweis ist auf einen Zusammenhang zwischen beiden. In der doppeltlogarithmischen Darstellung (siehe Abb. 10) erkennt man das an dem Übergang zu kleineren Steigungen in den Punkten D, E und F.

Die hier vorgeschlagene Deutung, den Kurventyp II aus dem Kurventyp I mit Hilfe der Differenzkurven zu erklären, steht mit keinem der bisher vorliegenden Ergebnisse in Widerspruch, muß aber noch durch weitere Experimente geprüft werden.

Bei den anfangs erwähnten Untersuchungen an Helium wurde unter ähnlichen Entladungsbedingungen wie bei organischen Molekülen ein Fall beobachtet, der ebenfalls auf eine Energieübertragung durch Stoß zwischen einem angeregten Atom und einem Atom im Grundzustand hinweist. In Abb. 11 ist gezeigt, daß die grüne He-Linie  $5016 \text{ \AA}$  ( $2^1S - 3^1P$ ) nicht den gleichen linearen Anstieg zeigt, wie die anfangs erwähnten anderen He-Linien (siehe auch Abb. 1), sondern einen Verlauf nimmt, wie wir ihn beim Kurventyp I gewöhnlich vorfinden, während

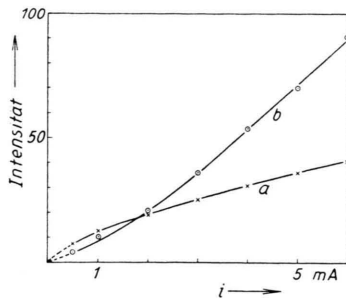
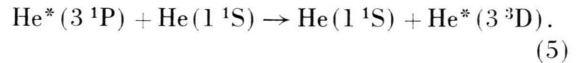


Abb. 11. Helium,  $p=1,2$  mm Hg. a)  $2\ ^1S-3\ ^1P$  (5016 Å); b)  $2\ ^3P-3\ ^3D$  (5876 Å).

die gelbe He-Linie 5876 Å ( $2\ ^3P-3\ ^3D$ ) eine Ähnlichkeit mit dem Kurventyp II aufweist. Berücksichtigt man noch, daß die gelbe Linie gleichzeitig durch Elektronenstoß angeregt werden kann, was sich durch die Tangente im Nullpunkt ausdrücken läßt, dann ergibt sich für die Differenz zwischen der gemessenen Kurve und der Tangente, bei kleinen Strömen, ein quadratischer Anstieg, wie ihn die Kurven vom Typ II ebenfalls zeigen. Für die grüne He-Linie er-

hält man für die Differenzkurve, bei kleinen Strömen, auch einen nahezu quadratischen Anstieg.

Demnach findet also folgender Energieaustausch statt:



Dieser Reaktionsprozeß, der hier in den Kurven a und b der Abb. 11 zum Ausdruck kommt, ist bereits früher von LEES und SKINNER<sup>7</sup> auf anderem Wege nachgewiesen worden.

Während also die Energieübertragung durch Stöße zweiter Art bei Molekülen offenbar eine allgemeine Erscheinung ist, tritt dieser Prozeß bei Atomen nur unter ganz speziellen Bedingungen auf.

Diese Arbeit wurde mit dankenswerter Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

<sup>7</sup> LEES u. SKINNER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **137**, 186 [1932].  
— Siehe auch W. MAURER u. R. WOLF, Z. Phys. **92**, 100 [1934] und **115**, 410 [1940].

## NOTIZEN

### Zum Anstieg der Kosmischen Strahlung am 23. Februar 1956

Von U. PFEIFFER

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforsch. **12 a**, 513—514 [1957]; eingegangen am 17. April 1957)

Am 23. Februar 1956<sup>1</sup> wurde in Göttingen mit einer Zählrohrkoinzidenzanlage ein starker Anstieg der Intensität der Kosmischen Strahlung gemessen. Abb. 1 zeigt den Versuchsaufbau der Zählrohranlage, die sich im 1. Stockwerk des Institutes befand (unter zwei Betondecken) und die vor allem zu Messungen von Stoßprozessen von Mesonen diente. Außerdem wurden mit Hilfe von Untersetzern *alle* Impulse der drei Zählrohrenlagen auf ein jeweils über einen Zeitraum von 15 min summierendes Schreibgerät übertragen. Abb. 2 zeigt das Ergebnis der Registrierung am 23. Februar 1956, die als ein Maß für das Verhalten der Gesamtintensität der Kosmischen Strahlung angesehen werden kann. Die nach dem Abklingen des Effektes noch vorhandenen Änderungen geben nicht die Schwankungen der einfallenden Intensität wieder, sondern sind durch die 0,4 mm großen Schreibstufen des Gerätes bedingt. Außer

<sup>1</sup> Vgl. A. SITTKUS, Z. Naturforsch. **11 a**, 604 [1956].

I.

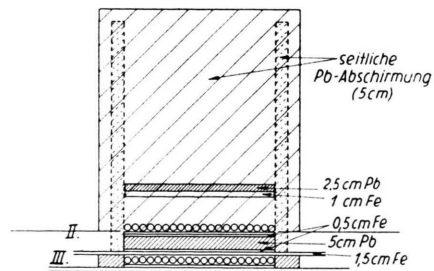


Abb. 1. Maßstäblicher Versuchsaufbau der Zählrohrkoinzidenzapparatur.

den Gesamtimpulszahlen wurden noch die das Zählrohrteleskop passierenden Teilchen mit größerer Reichweite als 7,5 cm Blei + 3,5 cm Eisen (im wesentlichen Mesonen) und die Teilchen mit entsprechend kleinerer