blende B_1 eintretende Licht verläßt die achromatische Kollimatorlinse L_1 als Parallelbündel, durchsetzt die obere Hälfte der chromatischen Linse L , wird am Spiegel S umgelenkt und trifft nach Durchgang durch die untere Hälfte von L und den Achromaten L_2 auf die Austrittsblende B_3 . Der längs der optischen Achse verschiebbare Spiegel S wird jeweils an denjenigen Ort gebracht, an dem die chromatische Linse die Eintrittsblende B_1 im

Abb. 1. Schematische Darstellung des Linsen-Doppelmonochromators. B_1 Eintritts-, B_3 Austrittsblende. L_1 , L_2 achromatische Kollimatorobjektive. L chromatische Linse. Der verschiebbare Spiegel S dient zur Einstellung des durchgelassenen Wellenlängenbereiches.

Abb. 2. Durchlaßkurve des Linsenmonochromators (ausgezogen) bei verschiedenen Stellungen des Spiegels S (vgl. Abb. 1) und Durchlaßkurve eines Interferenzfilters (gestrichelt) als Funktion der Wellenlänge. J durchgelassene Intensität, J_0 Primärintensität, mittlere Durchlaßbreite des Spektralphotometers 3 $m\mu$.

Lichte der gewünschten Wellenlänge abbildet. Für diese Wellenlänge bildet dann das Gesamtsystem B_1 in B_3 ab. Die Blende B_2 gestattet, den wirksamen Spiegeldurchmesser der Größe des jeweiligen Bildes anzupassen, und erlaubt innerhalb gewisser Grenzen eine Regelung der Durchlaßbreite des Monochromators. Die beschriebene Anordnung ist doppelt so lichtstark wie eine Autokollimationsanordnung unter Verwendung eines halbdurchlässigen Spiegels.

Zur Messung der Durchlaßkurven wurde B_3 durch den Eintrittsspalt eines Spektralphotometers ersetzt. Einige typische, auf diese Weise gemessene Durchlaßkurven sind in Abb. 2 der Durchlaßkurve eines handelsüblichen Interferenzfilters mittlerer Qualität gegenübergestellt. Man

sieht, daß der Linsenmonochromator diesem Interferenzfilter selektionsmäßig ebenbürtig ist. Der Lichtverlust der chromatischen Linse im Durchlaßmaximum ließ sich nicht genau bestimmen. Er liegt jedoch mit Sicherheit weit unter 10%, während man bei einfachen Interferenzfiltern mit mehr als 50% Lichtverlust rechnen muß. Die Temperaturempfindlichkeit des Monochromators ist erträglich: das Durchlaßmaximum verschiebt sich im Mittel um rund $-5 m\mu/^\circ C$. Der Monochromator wird temperaturunempfindlich, wenn die chromatische Linse aus passend gewählten festen Stoffen (Gläsern, Alkalihalogeniden usw.) aufgebaut wird. Abschließend sei bemerkt, daß eine Zentralblende vor der chromatischen Linse die Flankensteilheit der Durchlaßkurve erheblich verbessert.

Über die relative Stabilität von Methylacenen und Methylendihydroacenen¹

(Nachtrag)

Von E. Hückel und B. Krause

Physikalisches Institut, theoretische Abteilung,
der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforsch. 6a, 514–515 [1951]; eingeg. am 14. Juli 1951)

Herr E. Clar macht uns darauf aufmerksam, daß die von ihm gegebene Deutung seiner experimentellen Befunde sowie die von ihm vorgenommene Berechnung der Resonanzenergien (R.E.) von uns nicht richtig wiedergegeben und in falscher Weise kritisiert wurde. (Betreffs des letzten Punktes vgl. Anm. 3, S. 113, unserer Arbeit¹).

Was zunächst die R.E. betrifft, so hat Clar diese für die Methylendihydroacene als Summe einer „aromatischen“ und einer „aliphatischen“ R.E. a dargestellt². Beispiel II_1' : R.E. = $38,83 + a$ kcal/Mol (38,83 R.E. des Benzols), so daß er z. B. den von uns mit $P' - P$ bezeichneten Gewinn an R.E. beim Übergang von II_1' zu II_1 darstellt als $72,96 - (38,83 + a) = 34,13 - a$ kcal/Mol (72,96 R.E. des Naphthalins). Für die verschiedenen Dihydroacene sieht Clar weiter die Größe a als (zum mindesten angenähert) gleich an und kommt so mit einem Wert von $a \approx 15$ kcal für das Verbindungspaar V_m , V_m' zum umgekehrten (negativen) Vorzeichen für $P' - P$ wie bei den Verbindungsparen mit geringerer Ringzahl.

Wir vermögen nicht zu sehen, wie sich diese Art der Berechnung der R.E. bei den Dihydroacenen als Summe eines aromatischen und — wenn auch nur angenähert — konstanten aliphatischen Anteils begründen ließe; denn man muß ja zur Berechnung der R.E. das aromatisch ungesättigte System als Ganzes behandeln, und zwar nach einem physikalisch und mathematisch einwandfrei fundierten Verfahren, wie das von uns durchgeführt wurde. Die Ergebnisse zeigen dann u. a., daß für alle Verbindungspare $P' - P > 0$ ist, wie auch von vornherein aus Symmetriegründen (stets verminderte Symmetrie bei den Methyl- gegenüber den entsprechenden Methylacenen!)

¹ E. Hückel u. B. Krause, Z. Naturforsch. 6a, 112 [1951].

² Dieses a hatten wir in seiner Bedeutung fälschlich mit unserer Differenz $W_0 - W_0'$ identifiziert, woraus sich die falsche Kritik an der Clarschen Berechnungsweise der R.E. ergab.

zu erwarten ist. Es bleibt daher keine andere Deutungsmöglichkeit der Clarschen experimentellen Befunde als die, daß außer dem Einfluß der Differenz $P' - P$ auf das Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen noch ein anderer Einfluß vorhanden ist, der jenem entgegenwirkt und den wir als die Energiedifferenz $W_0 - W'_0$ zwischen den in beiden Formen verschiedenartig gebundenen H-Atomen interpretierten. Einen solchen Einfluß hat Clar nie in Betracht gezogen, und diese Deutung wurde von uns daher irrtümlich Clar zugeschrieben.

Bemerkung zu voranstehendem Nachtrag von E. Hückel und B. Krause

Von Eric Clar

Chemistry Department, University, Glasgow, Scotland

(Z. Naturforschg. 6a, 515 [1951]; eingeg. am 14. Juli 1951)

Wir haben erstmalig das schon oft angenommene Gleichgewicht zwischen Methylacenen I und Methylendihydroacenen II experimentell bewiesen¹.

Das Ergebnis steht beim Methylpentacen, das nur in der Methylen-Form beständig ist, im Widerspruch zu einer quantenmechanischen Voraussage von Sirkin und Diatkina², wonach sich das Gleichgewicht in der Acenreihe mit unendlicher Ringzahl einem Prozentsatz von 50%:50% nähern soll. Wir haben daher die Betrachtungsweise nach Pauling³, wie sie im vorangehenden in dankenswerter Weise von E. Hückel und B. Krause nach einer irrtümlichen Wiedergabe in ihrer Arbeit⁴ richtig gestellt wird, vorgezogen. Hückel und Krause haben dagegen zur Erklärung des Ergebnisses eine Energiedifferenz in den Einfachbindungen $W_0 - W'_0 = 0,11 \gamma = 4,4$ kcal angenommen, die sich nicht voraussagen und berechnen ließ und die ebensogut ein umgekehrtes Vorzeichen haben könnte.

Es ist nicht die Angelegenheit des experimentierenden Chemikers, die relativen Vorzüge der Valence-Bond-Methode und der Molecular-Orbital-Methode zu diskutieren. Wir ziehen es daher vor, weitere Methylacene zu synthetisieren und die gefundenen Gleichgewichte mit den berechneten von Hückel und Krause zu vergleichen.

¹ E. Clar u. J. Wright, Nature [London] 163, 921 [1949]; E. Clar, Chem. Ber. 82, 508 [1949].

² I. K. Sirkin u. M. E. Diatkina, Bull. Acad. Sci. URSS. Sér. Chim. 1946, 153.

³ L. Pauling, The Nature of Chemical Bond 1948, S. 137.

⁴ E. Hückel u. B. Krause, Z. Naturforschg. 6a, 112 [1951].

Eine Erweiterung des Gesetzes von Blondel und Rey

Von Joachim Katz

Aus dem Lichttechnischen Institut der T. H. Karlsruhe

(Z. Naturforschg. 6b, 515—516 [1951]; eingeg. am 20. Juni 1951)

Nach K. F. Zimmermann folgt die Wahrnehmbarkeit eines helleren Details in dunklerem Umfeld bei konstanter Adaptationsleuchtdichte der Gesetzmäßigkeit, daß die kritische Reizgeschwindigkeit dem Kontrast proportional ist. Es wird gezeigt, daß dieser Zusammenhang eine Erweiterung des bekannten Gesetzes von Blondel und Rey darstellt.

Die Dissertation von K. F. Zimmermann¹ aus dem Jahr 1935 scheint in Kreisen der Vertreter der Physiologischen Optik sowie auch der Lichttechnik bisher zu wenig Beachtung gefunden zu haben.

Zimmermann ging aus von der Fragestellung nach der zweckmäßigen Bildwand-Beleuchtungsstärke bzw. -Leuchtdichte in Kinotheatern. Er ermittelte die zur Wahrnehmung eines foveal zu beobachtenden Testflecks erforderliche kritische Reizdauer als Funktion des variablen Kontrastes. Der Testfleck wurde dabei in positivem Kontrast zu seinem Umfeld gehalten, d. h. er erschien heller als seine Umgebung. Eines der Hauptresultate dieser Untersuchungen war die Entdeckung, daß das Produkt aus Kontrast und kritischer Reizdauer bei gegebenen Adaptationsverhältnissen und festliegender Grundleuchtdichte konstant ist. Das bedeutet mit anderen Worten, daß die kritische Reizgeschwindigkeit dem Kontrast direkt proportional ist. Der Kontrast ist dabei im üblichen Sinne definiert als das Verhältnis von Differenzleuchtdichte zu Umfeldleuchtdichte. Die Leuchtdichte werde mit B und die zur Wahrnehmung notwendige kritische Reizdauer mit t_w bezeichnet. Dann wird die von Zimmermann gefundene Gesetzmäßigkeit durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\frac{\Delta B}{B} t_w = \text{const.} \quad (1)$$

Sie stimmt formal überein mit dem Gesetz von Blondel und Rey²:

$$\frac{E - E_0}{E} t_w = A_0, \quad \text{mit } A_0 = 0,21 \text{ sec.} \quad (2)$$

E ist die Beleuchtungsstärke in der Pupille des Beobachters, erzeugt durch eine in völlig dunkler Umgebung befindliche punktförmige Testlichtquelle. t_w ist, wie oben, die kritische Reizdauer. E_0 bezeichnet den Absolutschwellenwert. Ihm entspricht die kritische Reizdauer $t_w \rightarrow \infty$.

Bei Zimmermann war die kreisrunde Testfläche von 18 mm Durchmesser in 5,5 m Abstand vom Beobachter angeordnet. Sie erschien ihm daher unter dem Gesichts-

¹ K. F. Zimmermann, Lichttechnische Untersuchungen über Lichtbildprojektion, I. Dissert. T.-H. Karlsruhe 1935; II. Verlag Konrad Triltsch, Würzburg; III. Das Licht 6, 78—80, 98—99, 115—118 u. 138—140 [1936].

² A. Blondel et J. Rey, Sur la perception des lumières brèves à la limite de leur postée, J. Physique théorique et appliquée 1, 530—550 [1911].