

# FLUORESCENZ UND PHOSPHORESCENZ IM LICHT DER NEUEREN ATOMTHEORIE

VON

**PETER PRINGSHEIM**

ZWEITE  
VERBESSERTE AUFLAGE

MIT 33 ABBILDUNGEN



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH  
1923

**FLUORESCENZ  
UND PHOSPHORESCENZ  
IM LICHT DER NEUEREN  
ATOMTHEORIE**

VON

**PETER PRINGSHEIM**

ZWEITE  
VERBESSERTE AUFLAGE

MIT 33 ABBILDUNGEN



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH  
1923

ISBN 978-3-662-35889-4 ISBN 978-3-662-36719-3 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-36719-3

**ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG  
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.**

Copyright by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1923  
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1923  
Softcover reprint of the hardcover 2nd edition 1923

## Vorwort zur ersten Auflage.

Die hier vorliegende Monographie entstand während meiner langjährigen Internierung in Australien, wo ich mich bei Ausbruch des Weltkrieges zum Besuch der Jahresversammlung der British Association als Gast der australischen Regierung befand. Zu dem Versuch, die Erscheinungen der Photoluminescenz unter möglichst einheitlichen Gesichtspunkten zusammenfassend darzustellen, wurde ich veranlaßt durch das Studium der Arbeiten von Lenard, der in seiner lichtelektrischen Theorie der Phosphorescenz zum erstenmal einen gangbaren Weg in dieser Richtung gewiesen hatte. Sieht man ab von den in verwandten Vorstellungen sich bewegenden Überlegungen von J. Stark und gewissen photochemischen Spezialtheorien, so beschränkte das sonstige ungemein vielfältige Publikationsmaterial über das Gebiet sich fast ausschließlich auf die rein phänomenologische Seite der Erscheinungen. Eine sehr vollständige Zusammenstellung all dieser Veröffentlichungen bis zum Jahre 1908 findet man in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Band IV, in den Kapiteln über Fluorescenz und Phosphorescenz. Es ist dies überhaupt die einzige neuere mir bekannte Gesamtdarstellung des umfangreichen Gebietes; in den sonstigen großen Lehrbüchern wird es meist sehr summarisch auf wenigen Seiten abgehandelt. Bei dem hier von mir verfolgten Ziel konnte es natürlich nicht meine Absicht sein, wie etwa in dem Kayserschen Handbuch die größtmögliche Vollständigkeit anzustreben und jede Einzelheit mehr oder weniger für sich zu besprechen, noch auch eine wesentlich historisch gehaltene Entwicklung zu geben; sondern es mußten vor allem die Resultate herangezogen werden, die für den Aufbau einer Theorie sich bedeutungsvoll erweisen, während anderes meist nur rein beschreibendes und nicht unter allgemeine Gesichtspunkte

einzuordnendes Material eher zu vernachlässigen war. Dagegen habe ich mich bemüht, in einem den Beschluß machenden Literaturverzeichnis alle mir irgend zugänglichen Arbeiten, die seit dem Erscheinen des Kayzerschen Handbuches (1908) bis zum März 1921 veröffentlicht worden waren, möglichst lückenlos aufzunehmen. Um den Text nicht allzusehr zu belasten, habe ich überall da, wo die Nennung eines Autorennamens und dann die Titel der im Verzeichnis aufgeführten Arbeiten hinreichende Orientierung ermöglichten, ausdrückliche Literaturangaben vermieden; wo dieses nicht genügend schien, ist durch eine eingeklammerte und hochgestellte Zahl die betreffende Nummer des Verzeichnisses angegeben. Wegen aller aus älteren Publikationen (vor 1908) entnommenen Ergebnisse muß durchweg auf das Kayzersche Handbuch verwiesen werden.

Die inzwischen vollzogene Entwicklung der Bohrschen Theorie, die 1914 erst in ihren Anfängen vorlag und seither gerade in Deutschland durch die Arbeiten Sommerfelds, J. Francks u. a. auf dem hier in Betracht kommenden Gebiet größte Bedeutung gewonnen hatte, machte es nötig, nach meiner Rückkehr den ganzen Stoff gründlich umzuarbeiten: es war eine sehr viel breitere Basis für die theoretischen Überlegungen gegeben, ohne daß dabei jedoch der ursprüngliche Ausgangspunkt: die Lenardsche Auffassung der Phosphoreszenz, wesentlich modifiziert zu werden brauchte. Von der Bohrschen Theorie selbst ist nur das im Zusammenhang an verschiedenen Stellen unbedingt Erforderliche mitgeteilt, im übrigen muß hier auf andere Darstellungen verwiesen werden, in erster Linie auf das bekannte Sommerfeldsche Buch über Atombau und Spektrallinien, sowie auf die „Quantentheorie“ von Reiche.

Um den Stoff nicht zu stark anwachsen zu lassen, habe ich mich streng auf die eigentliche Photolumineszenz beschränkt, dagegen die Erregung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz durch andere Ursachen (elektrische Entladung, X-Strahlen, Reibung) nicht mit aufgenommen. Der Emissionsvorgang ist ja wohl zweifellos in allen diesen Fällen identisch, nur die Art, wie die nachher leuchtenden Moleküle in den erregten Zustand versetzt werden, ist jedesmal eine andere. Wäre aber z. B. die Fluoreszenzerregung an festen Substanzen durch Kathoden- und Kanalstrahlen mitbesprochen worden, so hätte logischerweise auch die

gesamte Lichterregung beim Elektrizitätsdurchgang durch Gase behandelt werden müssen — ein neues, höchst umfangreiches Sondergebiet, das überdies auch schon in anderweitigen Monographien eingehende Behandlung gefunden hat. Ähnliches gilt für die Fluoreszenzerregung durch Röntgenstrahlen, die im übrigen ja, sofern man auch die kurzwellige elektromagnetische Strahlung als Licht bezeichnet, mit unter den engeren Begriff der Photolumineszenz fallen würde.

Daß es mir möglich war, während meiner Gefangenschaft die zu dieser Arbeit nötige Literatur zu sammeln, verdanke ich der großen Liebenswürdigkeit der damaligen Professoren für Physik an den Universitäten Melbourne und Sydney, der Herren Lyle und Pollock, vor allem aber auch meines früheren Studienfreundes, des jetzigen Professors für Mechanik in Sydney, E. M. Wellisch, der im Gegensatz zu so vielen auch unter diesen erschwerenden Umständen alte Kameradschaft nicht vergaß. Diese Herren stellten mir mit großem Entgegenkommen die Bücher und Zeitschriften ihrer Institute und ihre privaten Bibliotheken zur Verfügung, und ich empfinde das Bedürfnis, ihnen auch an dieser Stelle nochmals zu danken. Es durften mir allerdings immer nur zwei Bände auf einmal in das Lager geschickt werden, und bei den großen Entfernungen sowie den durch die Zensur bedingten Verzögerungen nahm jede Sendung mit oft nur einer oder zwei zu exzerpierenden Arbeiten im Durchschnitt vierzehn Tage in Anspruch. Bis zu einem gewissen Grade wurde dies dadurch ausgeglichen, daß die australische Regierung trotz aller Proteste ihre Gastfreundschaft noch Monate über den Abschluß des Waffenstillstands hinaus auf volle fünf Jahre ausdehnte. Endlich möchte ich auch noch Herrn Professor E. Goldstein, der die Liebenswürdigkeit hatte, den seine Arbeiten betreffenden Abschnitt durchzusehen und in einigen Punkten zu verbessern, meinen besten Dank aussprechen; ebenso Herrn G. Kettmann für die Unterstützung beim Lesen der Korrektur und Herrn Dr. W. Grotrian für die freundliche Überlassung der beiden Figuren zur schematischen Darstellung von Serienspektren.

Berlin, Juli 1921.

**Peter Pringsheim.**

## Vorwort zur zweiten Auflage.

In den anderthalb Jahren seit dem ersten Erscheinen dieser Monographie ist, wie aus der Vervollständigung des am Schluß des Bandes gegebenen Literaturverzeichnisses ersichtlich, die ansehnliche Zahl von beinahe sechzig Arbeiten über das zu behandelnde Gebiet publiziert worden. Nach dem von vorne herein verfolgten Prinzip ist auch von diesen neuen Ergebnissen nicht jede Einzelheit in die neue Bearbeitung aufgenommen, wohl aber wurde wieder versucht, all das herauszulesen, was zum theoretischen Verständnis der Gesamterscheinungen beizutragen schien. Eine Anzahl von Überlegungen, die in der vorangehenden Auflage nur mit einiger Vorsicht als Hypothesen zum ersten Male ausgesprochen worden sind, konnten — inzwischen durch experimentelle Untersuchungen bestätigt — mit größerer Ausführlichkeit behandelt werden: so die Existenz von  $\text{Hg}_2$ -Molekülen im unerregten Quecksilberdampf und ihre Bedeutung für die Bandenfluoreszenz; die stets vorhandene Polarisation der Resonanzstrahlung; die Notwendigkeit großer Lichtkonzentration für die von Perrin untersuchten photochemischen Wirkungen, im Anschluß an die nun ein besonderer Abschnitt über photochemische Lumineszenztheorien in das 6. Kapitel aufgenommen wurde. Wichtige Erweiterungen erfuhren ferner das Kapitel über die Erdalkaliphosphore, in dem die auch schon früher angenommene, weit allgemeinere Gültigkeit der Lenardschen Theorie an Hand der neuen Arbeiten aus dem Heidelberger radiologischen Institut und vor allem auch E. Tiedes und seiner Mitarbeiter nun noch klarer zum Ausdruck gebracht werden konnte; sowie das letzte Kapitel durch die Entdeckung der Borsäurephosphore. Herrn Tiedes bin ich für manche Anregung in mündlicher Unterhaltung und auch dafür, daß er mir drei unter seiner Leitung angefertigte noch ungedruckte Dissertationen zur Einsicht überließ, zu besonderem Dank verpflichtet.

Berlin, Weihnachten 1922.

Peter Pringsheim.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung . . . . .	1
Absorption und Emission von Resonanzstrahlung nach Bohr S. 2. — Lenards lichtelektrische Theorie der Phosphoreszenz S. 5. — Historischer Überblick S. 11. — Experimentelle Methoden S. 12.	
II. Die Resonanzstrahlung . . . . .	14
Resonanzlinien des Hg und Na S. 15. — Linienbreite und Intensität S. 16. — Oberflächenresonanz S. 17. — Einfluß des Gasdruckes S. 19. — Einzelerregung der D-Linien S. 23. — Erregung der höheren Hauptserienlinien S. 24. — Erregung anderer Hg-Linien S. 28. — Erregung durch „Stöße 2. Art“ S. 30. — Resonanzpotentiale von Metaldämpfen S. 31. — Die Resonanzlinie des Heliums S. 33.	
III. Resonanzspektre . . . . .	35
Lenzische Theorie der Bandenspektren S. 35. — Resonanzspektren des Joddampfes S. 40. — Einfluß von Temperatur und Druck S. 46. — Resonanzspektren des Na-Dampfes S. 51. — Resonanzspektren der anderen Alkalimetalle S. 57.	
IV. Die Bandenfluoreszenz von Dämpfen und Gasen . .	58
Bandenabsorption und -fluoreszenz des Hg-Dampfes S. 59; — des Cd-Dampfes S. 64. — Ultraviolette Bandenfluoreszenz des Joddampfes S. 65. — Schwefel-, Selen- und Tellurdampf S. 67. — Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf S. 69.	
V. Leuchtdauer und Polarisation der Fluoreszenzstrahlung von Gasen und der Einfluß magnetischer Felder	73
Leuchtdauer der Resonanzstrahlung: Beobachtung der oberen Grenze S. 75. — Berechnung aus der molekularen Fluoreszenzhelligkeit S. 77. — Ionisierungsspannung erregten Joddampfes S. 78. — Nachleuchten in der Hg-Bandenfluoreszenz S. 79. — Polarisation der Resonanzstrahlung S. 82. — Zeemaneffekt an Resonanzlinien S. 89. — Magnetische Schwächung der Joddampffluoreszenz und Verstärkung der Hg-Fluoreszenz S. 90. — Fehlen des Starkeffektes S. 91.	

	Seite
VI. Die Fluoreszenz und Phosphoreszenz fester und flüssiger Lösungen . . . . .	91
Definition der Begriffe Fluoreszenz und Phosphoreszenz S. 93. — Dauer des Nachleuchtens S. 94. — Einfluß der Konzentration S. 100. — Spektrale Lage der Fluoreszenzbanden S. 102. — Absorption und Erregung (Stokes'sche Regel) S. 103. — Emissionsbanden und Absorptionsbanden S. 106. — Auslöschung und Tilgung von Phosphoreszenz S. 108. — Fluoreszenzabsorption S. 109. — Photoeffekt und Ionisation S. 111. — Photochemische Lumineszenztheorien S. 116. — Polarisation und Zeemaneffekt S. 120. — Lambertsches Gesetz S. 122.	
VII. Die Gruppe der Erdalkaliphosphore . . . . .	123
Zusammensetzung der Phosphore S. 123. — Messung der Lichtsumme bei voller Erregung (Nutzeffekt) S. 126. — Spektrale Lage der Emissionsbanden S. 127. — Die drei Erregungsprozesse S. 129. — Die Dauererregungsbanden S. 131. — Ausleuchtung und Tilgung S. 135. — Die Temperaturzustände S. 136. — Bildung der verschiedenen Zentrenarten S. 139. — Weitere Sulfidphosphore S. 142. — Andere verwandte phosphoreszierende Substanzen S. 144. — Die Platincyanverbindungen S. 147.	
VIII. Linienfluoreszenz von Kristallen . . . . .	148
Erdalkaliphosphore mit seltenen Erden S. 149. — Flußspat mit seltenen Erden S. 151. — Rubin und Smaragd S. 157. — Die Uransalze S. 161. — Absorptions- und Emissionsbanden S. 162. — Linienserien bei tiefen Temperaturen S. 165. — Einfluß der chemischen Konstitution S. 168. — Erregungsverteilung S. 170. — Uranylalze in Lösung S. 172.	
IX. Fluoreszenz organischer Verbindungen . . . . .	175
Die Starksche Bandentheorie S. 177. — Absorptions- und Emissionsbanden S. 180. — Balys Hypothese S. 181. — Einfluß der Konstitution auf die Lage der Banden S. 184. — Bedeutung des Lösungsmittels S. 190. — Tiedes Borsäurephosphore S. 191. — Einfluß des Aggregatzustandes S. 195. — Einfluß der Temperatur S. 196. — Kowalskis progressive Phosphoreszenz S. 197. — Goldsteins Vorspektren, Hauptspektren und Lösungsspektren S. 200.	
Literaturverzeichnis . . . . .	208
Sachverzeichnis . . . . .	225

# I. Einleitung.

Dringt Lichtstrahlung in ein absorbierendes Medium ein, so wird — eben in Folge der Absorption — ein Teil ihrer Energie in eine andere Form umgesetzt; in weitaus den meisten Fällen wird sie dabei schließlich durch die Wirkung hier nicht weiter zu besprechender Übertragungsmechanismen in ungeordnete Wärmebewegung der Moleküle verwandelt. Unter bestimmten Umständen kann jedoch die der Strahlung entnommene Energie von den absorbierenden Resonatoren auch in anderer Weise wieder abgegeben werden: Beispiele hierfür sind die photochemischen Vorgänge oder der lichtelektrische Effekt. Einen besonders einfachen Fall bilden die Erscheinungen, bei denen die absorbierte Strahlungsenergie wieder in Form von Lichtstrahlung emittiert wird, gleichviel ob die sekundäre Lichtemission von der gleichen oder anderer Wellenlänge ist wie das primäre, „erregende“ Licht. Solche Erscheinungen sind gemeinhin unter dem Namen Fluoreszenz oder Phosphoreszenz bekannt; in diesem Zusammenhang wäre es vielleicht korrekter, ausschließlich die Bezeichnung Photolumineszenz zu gebrauchen, weil unter den beiden anderen Namen auch Fälle sekundärer Lichtemission verstanden werden können, deren Energie primär nicht elektromagnetischer Strahlung, sondern anderen Ursachen, in erster Linie corpuscularen Strahlen oder mechanischen Kräften, entstammt.

Unter dem Begriff der Photolumineszenz werden im allgemeinen zwei Gruppen von Phänomenen zusammengefaßt, die trotz vieler gemeinsamer Eigenschaften und ungeachtet des Vorhandenseins vermittelnder Zwischenglieder heute noch nicht nach ganz einheitlichen Gesichtspunkten behandelt werden können, sowohl was den Mechanismus des Energieumsatzes als was den Charakter der sekundären Lichtemission selbst betrifft. Es sind dies die Resonanzstrahlung der Gase einerseits, anderer-

seits die eigentliche Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz von festen und flüssigen Körpern. Im ersteren Fall handelt es sich, wie schon der Name besagt, um Erscheinungen, die der wirklichen Resonanz etwa in der Akustik ganz analog sind: mit dem Licht seiner Eigenfrequenz angeregt, strahlt ein Resonator Licht von der gleichen Wellenlänge nach allen Richtungen wieder aus. Es ist tatsächlich eine einfache Reemission des primären Lichtes, von der Emissionsrichtung abgesehen nicht unähnlich einer allerdings auf ein sehr enges Spektralgebiet beschränkten metallischen Reflexion, in welche sie auch unter geeigneten Bedingungen direkt übergeführt zu werden scheint. Dieser Idealfall ganz reiner Linienresonanz ist jedoch relativ selten, häufiger treten statt dessen kompliziertere „Resonanzspektren“ auf, die aber stets die erregende Linie wieder enthalten, und deren andere scharf und wohl definierte Linien mit jener durch eine klare Serienbeziehung verbunden sind. Auch die Tatsache, daß der Polarisationszustand des erregenden Strahles auf die Emissionsrichtung und Polarisation des sekundären Lichtes im allgemeinen von maßgebendem Einfluß ist, beweist, daß hier der Zusammenhang zwischen der Absorption und Reemission ein verhältnismäßig enger und direkter sein muß.

Die klassische elektromagnetische Theorie, für welche der monochromatische Absorption und Emission bewirkende Resonator ein durch quasielastische Kräfte an eine Gleichgewichtslage im Atom gebundenes Elektron war, ergab ohne weiteres die Erklärung für die einfache Linienresonanz als eine selbstverständliche Folgerung, ganz analog dem Mittönen einer Klaviersaite, die mit einer ankommenden akustischen Welle in Resonanz sich befindet. Dagegen blieb man, um das gleichzeitige Auftreten neuer Linien im Emissionsspektrum zu deuten, auf mehr oder weniger willkürliche Zusatzannahmen angewiesen, wie ja überhaupt die ganzen optischen Serienbeziehungen theoretisch nicht zu fassen waren. Erst die Einführung der Quantenhypothese bzw. des Bohrschen Atommodells brachte hier die langgesuchte Klärung.

Nach den von Bohr und seinen Nachfolgern entwickelten Anschauungen umkreisen bekanntlich Elektronen die positiv geladenen Atomkerne unter der anziehenden Wirkung der elektrostatischen Kraft auf gewissen Gleichgewichtsbahnen, deren

Radien dadurch bestimmt sind, daß das Impulsmoment des rotierenden Elektrons  $p = n \cdot \frac{h}{2\pi}$  sein muß, wo  $n = 1, 2, 3 \dots$  und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum darstellt, d. h. wenn wir uns auf den primitivsten Fall eines einfach geladenen Kernes und eines einzigen „Leuchtelektrons“ beschränken: es existiert für das Elektron eine Anzahl allein möglicher diskreter Bahnen, auf denen es sich, ohne zu strahlen, bewegen kann; jeder dieser Bahnen entspricht eine andere kinetische und ebenso auch eine andere potentielle Energie des Elektrons — die Gesamtenergie wächst mit zunehmendem Bahnradius. Somit muß dem Elektron Energie zugeführt werden, um es aus einer inneren nach einer äußeren Bahn zu befördern, es wird Energie frei bei seiner Rückkehr zur inneren Bahn, die eben wegen ihres geringeren Energieinhaltes die stabilere ist. Diese freiwerdende Energie wird an den Raum („Äther“) in der Form elektro-

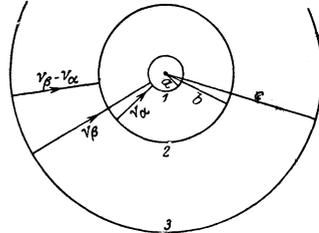


Abb. 1. Bohrsches Atommodell.

magnetischer Strahlung abgegeben, und zwar so, daß, wenn die Energieinhalte der beiden Atomzustände durch  $W_a$  und  $W_b$  angegeben werden (entsprechend den Bahnradien  $a$  und  $b$ ), die Frequenz des ausgestrahlten Lichtes durch die Quantenbedingung  $W_b - W_a = h \cdot \nu_\alpha$  bestimmt wird. Fällt andererseits Strahlung der Frequenz  $\nu_\alpha$  auf das Atom im Zustande  $a$ , so wird sie absorbiert, und das Elektron wird unter Aufnahme des Energiebetrags  $h \cdot \nu_\alpha$  auf die Bahn mit dem Radius  $b$  gebracht. Diesem einfachsten Fall von Energieaufnahme und -abgabe und dem damit verbundenen Überspringen des Elektrons zwischen zwei benachbarten Gleichgewichtsbahnen entspricht nach der Bohrschen Auffassung die einfache Linienresonanz.

Die Energiedifferenz zwischen derselben inneren Anfangsbahn und einer weiter nach außen liegenden Endbahn — etwa der folgenden mit dem Radius  $c, d$  usf. — ist größer, es wird also auch die Frequenz  $\nu_\beta, \nu_\gamma \dots$  der bei diesem Übergang absorbierten bzw. abgegebenen Strahlung größer; dies entspricht Linien von kleinerer Wellenlänge: man erhält die kurzwelligeren Linien derselben

Serie. Nun ist aber bei der Rückkehr nach der Anfangsbahn das Auftreten einer Zwischenstufe möglich; das Elektron könnte, statt direkt von  $c$  nach  $a$ , erst von  $c$  nach  $b$  und dann von  $b$  nach  $a$  springen, und somit würde bei Erregung mit Licht der Frequenz  $\nu_\beta$  im Emissionsspektrum neben der Linie  $\nu_\beta$  zum mindesten auch noch  $\nu_\alpha$  hervortreten — außerdem dann auch noch eine weitere der Frequenzdifferenz  $\nu_\beta - \nu_\alpha$  entsprechende „Kombinationslinie“. Analoges gilt, wenn das Elektron in höhere noch mehr vom Atomkerne entfernte Bahnen gehoben wird; wird es vollends durch Bestrahlung mit Licht von hinreichend kurzer Wellenlänge auf eine „unendlich ferne“ Bahn gebracht, ganz vom Atom losgerissen, m. a. W.: wird das Atom lichtelektrisch ionisiert, so können bei der Rückkehr alle möglichen Serienlinien zur Emission gelangen.

Hierzu kommt, zum mindesten bei mehratomigen Molekülen, die Rotation der Moleküle infolge der Wärmebewegung. Damit hierdurch das Auftreten neuer scharfer Linien verursacht wird — wie das bei den äußerst komplizierten „Resonanzspektren“ etwa des Joddampfes der Fall zu sein scheint — muß auch diese molekulare Rotation nach Quantengesetzen vor sich gehen. Ähnliches trifft für den Fall zu, daß die einzelnen Atomkerne des Moleküls gegeneinander schwingen. Wie durch Kombination all dieser Bewegungen aus zahlreichen Linien aufgebaute Bandenspektren entstehen müssen, soll späterhin ausführlich diskutiert werden.

Endlich besteht die Möglichkeit, daß bei gegenseitiger Annäherung der Moleküle die Gleichgewichtsbahnen der Elektronen und damit auch die durch deren Energiedifferenzen bedingten Emissionsfrequenzen eine Veränderung erleiden. So könnte das Elektron durch Absorption einer Frequenz  $\nu_\alpha$  von seiner Anfangsbahn  $a$  nach  $b$  gebracht werden; durch Änderung des äußeren Kraftfeldes infolge der Annäherung eines fremden Moleküls gehe diese Bahn in eine andere  $b'$  über, und bei Rückkehr in die nun auch etwas von  $a$  differierende Bahn  $a'$  werde die Frequenz  $\nu'_\alpha$  ausgesandt, die von  $\nu_\alpha$  merklich verschieden sein kann, diesmal aber nicht wieder um einen bestimmten quantenhaft festgelegten Betrag. Da dieser Vorgang sich gleichzeitig bei verschiedenen Molekülen in ungleicher Weise abspielen mag, können in solchen Fällen die ursprünglich scharfen Resonanzlinien, auch bei Er-

regung mit Licht einer wohldefinierten Wellenlänge in breite kontinuierliche Banden ausarten.

Aber auch diese Verallgemeinerung scheint noch nicht zur Erklärung der Erscheinungen auszureichen, wie sie bei der Photoluminescenz fester und flüssiger Körper, ev. auch mancher organischer Dämpfe beobachtet werden. Hier nämlich ist zwischen der Natur und Wellenlänge des erregenden und des erregten Lichtes keinerlei unmittelbare Beziehung zu erkennen. Sowohl das Emissionsspektrum wie das Spektralgebiet, dessen Licht imstande ist, die Luminescenz hervorzurufen, die sog. „Erregungsverteilung“, besteht meist aus verwaschenen unscharfen Banden, die nicht zusammenfallen, obwohl sie sich häufig überschneiden, und die durch keine einfache Gesetzmäßigkeit miteinander verbunden sind. Insbesondere ist häufig die Erregungsverteilung außer etwa durch die ungefähre Lage ihrer oberen, langwelligen Grenze überhaupt nicht spektral zu definieren; und die am stärksten erregenden Wellenlängen sind meist im Emissionsspektrum nicht vorhanden. Andererseits spricht die unverkennbare Abhängigkeit der Dauer des Phänomens von der Temperatur und sonstigen die Molekularbewegungen beeinflussenden Umständen entschieden dagegen, daß es sich hier im wesentlichen um im Innern eines Atoms sich abspielende Vorgänge handelt. Schließlich ist es bezeichnend, daß, während die Resonanzstrahlung (im weiteren Sinne des Wortes) nur an den einfachsten Substanzen, nämlich an Elementen in Gaszustand, zu beobachten ist, die gewöhnliche Fluorescenz und Phosphorescenz ausnahmslos an Verbindungen und Lösungen mit meist sehr komplexen Molekülen auftritt.

Danach muß man annehmen, daß auch der Mechanismus des ganzen Vorgangs merklich komplizierter ist als in dem erstbesprochenen Fall. Es kann sich nicht um eine direkte Resonanzerscheinung handeln, vielmehr muß zwischen die Absorption und die Wiederaussendung des Lichtes ein Zwischenmechanismus eingeschaltet sein. Unter den mannigfaltigen älteren Erklärungsversuchen scheint die von Lenard aufgestellte Theorie, die dieses vermittelnde Bindeglied in der Auslösung eines Photoeffekts sucht, bei weitem die beste, und wenn sie auch durchaus noch nicht alle vorkommenden Probleme vollkommen lösen kann, hat sie sich doch sicher schon als äußerst nützliche Arbeits-

hypothese bewährt; zudem besitzt sie den besonderen Vorzug, daß die seither entwickelte Bohrsche Auffassung ohne Härte an sie angeschlossen werden kann<sup>1)</sup>.

Lenard ist zu seinen Anschauungen auf Grund seiner zahlreichen Arbeiten über das Gebiet der Erdalkalisulfidphosphore gelangt, doch besitzen sie sicher mit gewissen Modifikationen eine sehr viel weitere Geltung. Er nimmt an, daß das erregende Licht einer Frequenz  $\nu_1$  in einem phosphoreszenzfähigen Molekül (einem „Zentrum“) durch einen Resonator absorbiert wird, dessen Eigenfrequenz mit  $\nu_1$  übereinstimmt; indem dieser die aufgenommene Energie an ein leicht abtrennbares „Photoelektron“ abgibt, wird ein lichtelektrischer Effekt ausgelöst: das Elektron wird von seinem Atom abgespalten, aber alsbald von einem benachbarten vermutlich stärker elektronegativen Atom des gleichen komplexen Moleküls wieder aufgefangen — „das Zentrum wird polarisiert“. Hierbei wird die der Strahlung entstammende kinetische Energie des Elektrons in potentielle Energie verwandelt und kann evtl. in dieser Form eine lange Zeit hindurch aufgespeichert bleiben. Kehrt aber schließlich, wenn infolge der Wärmebewegung eine hierzu geeignete Konfiguration eintritt, das Photoelektron zu seinem ursprünglichen Atom zurück, so wird die nun wieder freiwerdende Energie auf einen zweiten Resonator der Frequenz  $\nu_2$  übertragen, der dadurch seinerseits zum Schwingen gebracht wird und so die Emission des Lumineszenzlichtes hervorruft. Möglicherweise mag auch ein Teil der Bewegungsenergie des Photoelektrons, indem es in seine zweite Ruhelage gelangt, in Wärme überführt werden; dann muß aber, damit die Rückkehr in die Anfangslage erfolgen kann, vor Eintritt dieser Rückkehr der gleiche Energiebetrag wiederum der molekularen Wärmebewegung entnommen werden.

Danach könnten bis zu drei verschiedenen Elektronen des

---

<sup>1)</sup> Faktisch enthält die von Lenard schon bedeutend früher ausgearbeitete Theorie sehr vieles von dem, was in der neueren Bohrschen Hypothese allerdings in teilweise sehr viel schärfer präzisierter Form wiederkehrt; wie ja denn auch Lenard in seinem Atommodell einen großen Teil der Ideen vorweggenommen hat, die erst in dem Rutherford-Bohrschen Modell zu allgemeiner Kenntnis und Anerkennung gelangt sind. Zusammenfassende Darstellung der Lenardschen Anschauung z. B. in der Einleitung von (113). Erste Mitteilung der lichtelektrischen Phosphoreszenztheorie, Ann. d. Physik Bd. 15, S. 669. 1904.

photolumineszenten Moleküls an dem Vorgang beteiligt sein, wobei es vorläufig nicht ausgeschlossen scheint, daß das „Photoelektron“ mit einem der beiden Resonanzelektronen identisch ist, oder daß ev. sogar die beiden Frequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  nur zwei möglichen Gleichgewichtslagen des Photoelektrons selbst entsprechen. Diese Frequenzen sind ursprünglich noch als Eigenschwingungszahlen im klassischen Sinne gedacht; da aber auch bei Lenard die Absorption bzw. Emission des Lichtes stets von einer örtlichen Lagenänderung eines Elektrons begleitet ist, läßt sich hier ganz automatisch die Bohrsche Auffassung einführen wonach jene Frequenzen wieder durch die Energiedifferenzen der beiden Lagen bzw. Bahnen bestimmt werden. Da scheint sich nun die Frage aufzudrängen, inwiefern überhaupt noch ein Unterschied gegenüber den als Resonanzstrahlung im weiteren Sinne bezeichneten Phänomenen besteht: ein noch so komplexes Molekül ist letzten Endes eine Einheit mit einem wenn auch komplizierten, doch zusammenhängenden Kraftfelde, und innerhalb seiner führen die einzelnen Atome keine absolut selbständige Existenz. Dann würde schließlich der von uns als ein „innerer Photoeffekt“ angesehene Prozeß nichts anderes sein als die Versetzung des Elektrons von einer möglichen Quantenbahn auf eine zweite innerhalb des Moleküls gerade wie vorher innerhalb des Atoms. Aber die Relation zwischen den beiden, dem erregten und dem unerregten Zustand entsprechenden Elektronenbahnen ist eben jetzt eine unendlich viel weniger einfache: im Inneren eines Atoms, und auch noch im zweiatomigen Molekül z. B. des Joddampfes, hat man sich die beiden Bahnen des Leuchtelektrons als konzentrische Kreise mit ungleichen Radien oder als konfokale Ellipsen von verschiedener Exzentrizität vorzustellen, also immer mit im wesentlichen unverändert bleibendem Anziehungsmittelpunkt. In einem Lenardschen Phosphor<sup>1)</sup> hingegen und ebenso vermutlich in allen anderen photolumineszierenden Komplexmolekülen wird das Elektron aus der eigentlichen Anziehungs-

---

<sup>1)</sup> Hier und im folgenden wird nach dem allgemein eingeführten Gebrauch, dem sich z. B. auch Lenard anschließt, das Wort „Phosphor“ stets verwandt, um eine phosphoreszierende Substanz zu bezeichnen; niemals ist darunter das Element Phosphor zu verstehen. In der Tat findet sich bereits im 17. Jahrhundert, noch vor der Entdeckung dieses Elements, das Wort in der gleichen Verwendung bei verschiedenen Autoren.

sphäre seines ursprünglichen Atoms losgerissen und gerät dann in diejenige eines anderen Atoms: während es anfangs etwa eine Planetenbahn um ein Metallatom beschrieb, ist es nun zum Satelliten eines dem gleichen „Zentrum“ angehörenden Schwefelatoms geworden. Dieser zweite, „erregte“ Zustand ist demnach sehr viel stabiler als im Fall der Resonanzregung eines einfachen Dampfatoms, und die Stabilität wird desto größer sein, je größer die Anziehungskraft des neuen Bahnmittelpunkts, d. h. je elektronegativer das zweite Atom des polarisierten Zentrums ist. Ein Teil der Energie, die nötig war, um das Elektron aus der Anfangslage zu entfernen, wird beim Übergang in die erregte Bahn wieder abgegeben — ganz im Gegensatz zur einfachen Resonanzregung — und um die Rückkehr in den unerreichten Zustand herbeizuführen, muß erst dieser verlorengangene Energiebetrag ersetzt werden, sei es aus der molekularen Wärmebewegung, sei es auf andere Weise. Daraus folgt schließlich, daß unter diesen Umständen das Elektron während des Übergangs von einer in die andere Lage vorübergehend der Anziehungskraft beider Atome fast gänzlich entzogen, fast gänzlich zum „freien Elektron“ wird und als solches von außen kommenden Einflüssen, etwa der Wirkung starker elektrischer Felder, in beträchtlichem Grade zugänglich sein muß: derartiges ist in bestimmten Fällen wirklich zu beobachten.

Für die vollständige Deutung des Phänomens bereitet weiterhin eine große Schwierigkeit der jetzt mangelnde Zusammenhang zwischen Erregungsverteilung und Emissionsspektrum. Es ist nicht erfindlich, wie das gleiche Elektron aus seiner normalen Anfangsbahn auf eine bestimmte Endbahn versetzt werden kann durch Absorption von Licht eines meist sehr vage bestimmbareren Spektralbereiches, wie es dagegen bei seiner Rückkehr immer einen durchaus andersartigen und sehr viel schärfer definierten Energiesprung durchmachen soll, was in der zuweilen sogar sehr engen Begrenzung der Emissionsbanden zum Ausdruck kommt. Auch werden durch Variation der äußeren Bedingungen (Temperatur usw.) die Erregungs- und Emissionsverteilung in ganz ungleicher Weise beeinflusst.

Allenfalls läßt sich das noch erklären, wenn, wie es in manchen Fällen geschieht, von einer bestimmten Wellenlänge ab das Licht mit steigender Frequenz in immer höherem Grade imstande ist,

die Fluorescenz zu erregen. Die langwellige Grenzfrequenz der Erregungsverteilung entspräche dann — ganz analog dem Vorgang beim normalen Photoeffekt — der Mindestenergie, die nötig ist, um das Elektron auf die „unendlich ferne Bahn“ zu bringen, und die Lage des Elektrons im erregten Molekül wäre als praktisch unendlich ferne Bahn anzusehen. Bei der Rückkehr in die Anfangsbahn aber würde immer nur die Energie und somit die Frequenz als Strahlung emittiert, die durch den Energiesprung von der unendlich fernen Bahn auf die Anfangsbahn bedingt ist, während der Restbetrag etwa in Wärme überführt wird. Freilich müßte auch dann diese Frequenz stets gleichzeitig im Absorptionsspektrum selektiv hervortreten, was im allgemeinen nicht nachzuweisen gelingt. Wenn aber ihrerseits in der Absorption bzw. in der Erregungsverteilung ausgesprochene selektive Maxima vorhanden sind, versagt diese relativ einfache Deutung. Und da dies gerade bei den von Lenard behandelten Phosphoren zutrifft, weist er die oben erwähnte Eventualität entschieden zurück, als könnten alle für die Phosphorescenz maßgebenden Prozesse durch ein einziges Elektron verursacht werden, und nimmt statt dessen ihrer zwei an: das Photoelektron und das Emissionselektron. Für die Art, wie die Energieübertragung von dem einen System auf das andere vor sich gehen könnte, fehlt zwar ein sicherer Anhalt. Immerhin werden wir später in dem theoretisch leichter faßbaren und experimentell schon weiter geklärten Fall eines Gasgemisches ein Beispiel kennen lernen, wo die von einem Atom aus der Primärstrahlung aufgenommene Energie auf ein zweites Atom übergeht<sup>1)</sup>, das so in den Stand gesetzt wird Licht einer anderen als der erregenden Frequenz als Fluorescenz zu emittieren.

Vielleicht könnte man hier auch noch eine Hypothese anführen, die auf einer Analogie beruht, auf welche gelegentlich Kossel<sup>2)</sup> bei Auslegung der Röntgenstrahlspektren hingewiesen hat. Wenn nämlich, was ja bei dem sehr komplizierten Bau der fraglichen Moleküle anzunehmen ist, die äußeren Quantenbahnen sehr dicht aufeinander folgen und von diesen einige, nehmen wir der Einfachheit halber an: zwei — wirklich mit Elektronen besetzt sind, so daß auf ihnen kein Platz für ein weiteres Elektron vorhanden ist, so könnte ein Elektron von der inneren dieser beiden

<sup>1)</sup> Durch „Stöße zweiter Art“; vergl. S. 31.

<sup>2)</sup> Z. f. Phys. Bd. 1, S. 126, 1920.

Bahnen nicht durch Absorption der entsprechenden Frequenz auf die äußere gehoben werden, sondern es müßte, um das Elektron aus der Anfangsbahn zu entfernen, Strahlung von einer höheren, aber doch noch wohldefinierten Schwingungszahl absorbiert werden, die das Elektron auf die nächste äußere elektronenfreie Bahn versetzt; und wenn von diesen letzteren mehrere existieren, ergeben sich dann mehrere wohldefinierte Absorptionsfrequenzen. Auf diese Art wäre ein Platz auf dem inneren Elektronenring frei geworden, und nun könnte ein Elektron von dem äußeren besetzten Ring auf jenen überspringen, wobei eine Strahlung von größerer Wellenlänge emittiert würde, als vorher absorbiert worden war. Aber diese allzu spezialisierte Annahme erklärt nur gerade die eine Erscheinung: den Unterschied zwischen den Absorptions- und Emissionsbanden, während viele andere Fragen, die sich gleichzeitig aufdrängen, unbeantwortet bleiben.

Das hier Gesagte gilt in gleicher Weise für die unmeßbar schnell verlöschende Fluoreszenz, wie sie etwa an flüssigen Lösungen beobachtet wird; da durch Verringerung der Atombeweglichkeit die Leuchtdauer erhöht und die Fluoreszenz so in langsamer abklingende Phosphoreszenz überführt werden kann, besteht hier kein prinzipieller Gegensatz. So bleiben also, wie eingangs erwähnt, die beiden Erscheinungsgruppen der Resonanzstrahlung (im weiteren Sinne) und der Phosphoreszenz zu unterscheiden. Das wesentliche Kennzeichen der letzteren gegenüber dem primitiveren Phänomen ist die vollkommene Lostrennung des Photoelektrons von seinem Atom durch die Lichtabsorption, ohne daß dabei ein äußerer Photoeffekt zu beobachten zu sein braucht, weil das Elektron von einem anderen Atom des gleichen komplexen Moleküls festgehalten wird; und möglicherweise noch die Beteiligung eines zweiten „Emissionselektrons“ an dem Prozeß. Eben der komplizierte Molekülaufbau der hier in Betracht kommenden Substanzen muß auch die Ursache dafür sein, daß an Atomen solcher Elemente wie der Schwermetalle oder des Kohlenstoffes, die sonst nur im kurzwelligen Ultraviolett lichtelektrisch empfindlich sind, durch Licht relativ großer Wellenlängen Photoelektronen ausgelöst werden können, indem durch die Kraftfelder der im Molekül benachbarten Atome die Bindung der betreffenden Elektronen an das eigene Atom stark gelockert ist. Tatsächlich ist auch das Auftreten der lichtelektrischen Wirkung, bzw. der daraus

resultierenden Fluorescenz durch ganz bestimmte Konfigurationen der Atome im Molekül bedingt — Isomere etwa oder Modifikationen von anderer Krystallstruktur zeigen die Erscheinung häufig schon nicht mehr.

Im übrigen wird die relativ erhebliche Breite der Erregungs- und Emissionsbanden auch von Leonard genau wie oben ausgeführt bereits in der Weise erklärt, daß wegen der gegenseitigen Beeinflussung benachbarter Moleküle nicht nur den verschiedenen Zentren räumlich nebeneinander, sondern infolge der Lagenänderung bei der Wärmebewegung auch jedem Zentrum zeitlich nacheinander wechselnde Frequenzen entsprechen, die aber im Augenblick der Emission durch das einzelne Zentrum einen ganz bestimmten Wert besitzen. Auf ältere von Lommel, Voigt und anderen aufgestellte Berechnungen über die Dämpfung und sich daraus ergebende Bandenbreite, wie sie nach der klassischen Theorie für den einzelnen Schwingungsvorgang zu erwarten wäre, soll hier nicht eingegangen werden, zumal auch das vorhandene experimentelle Material keineswegs zu ihrer Prüfung ausreicht.

Leider existieren nämlich über das gesamte Gebiet nur relativ wenige quantitative Untersuchungen, während dafür allerdings die Arbeiten rein qualitativer Natur äußerst zahlreich sind. Das Phänomen der Phosphorescenz wurde zuerst an dem sog. Bologneser Leuchtstein, im 17. Jahrhundert beobachtet<sup>1)</sup>. Bald lernte man solche „Phosphore“ auch künstlich herstellen, ohne freilich lange zu wissen, worauf es dabei eigentlich ankam. Da allmählich nicht nur weitere phosphoreszierende Mineralien aufgefunden wurden, sondern man auch die Fluorescenz von organischen Lösungen (Chininsulfat, Äsculin usw.) entdeckte<sup>2)</sup>, so wuchs die Zahl der als photoluminescent bekannten Substanzen außerordentlich, ihre Eigenschaften wurden mehr oder weniger kritiklos beschrieben, zuweilen auch gänzlich haltlose Erklärungen

<sup>1)</sup> Der „Bologneser Stein“, ein natürliches Calciumsulfidmineral, von dem Schuster und Alchimisten Vincencio Casciarolo aus Bologna entdeckt, wurde, um als „Phosphor“ dienen zu können, auch erst calciniert, d. h. im Ofen geglüht. Eine gute Darstellung der geschichtlichen Entwicklung findet man bei L. Vanino: Die künstlichen Leuchtsteine. Heidelberg: C. Winters Universitätsbuchhandlung, 1906.

<sup>2)</sup> Zuerst beobachtet von dem Mineralogen Haüy; dann weiter untersucht von J. Herschel (1845) und Brewster (1846) unter dem Namen „epipolische“ bzw. „innere Dispersion“.

für die Erscheinungen gegeben; aber Methode wurde in das Ganze erst um die Mitte des 19. Jahrhunderts durch die grundlegenden Arbeiten von Becquerel und Stokes gebracht. Merkwürdige Fortschritte vor allem in der Kenntnis der wirksamen Bestandteile anorganischer Phosphore verdankt man Verneuil und Boisbaudran. Wirkliche vielseitige, quantitativ verwertbare Resultate haben schließlich in neuester Zeit Lenard und seine Mitarbeiter erzielt. Die Phosphoreszenz der Uranyl-salze, die ein Kapitel für sich bildet, ist in erster Linie von den Becquerels erforscht worden, denen sich späterhin Nichols und Merritt anschlossen. Für die fluoreszierenden organischen Substanzen liegt viel neues Material vor; hier hat vor allem Stark es versucht, eine analoge theoretische Grundlage zu schaffen, wie das von Lenard für die anorganischen Phosphore geschah. Auf seine in etwas anderer Richtung unter Zurückweisung der Bohrschen Vorstellungen entwickelten Hypothesen soll in einem späteren Kapitel noch eingegangen werden; desgleichen auf die photochemischen Theorien der Fluoreszenz. Was endlich die Resonanzstrahlung der Gase betrifft, so ist deren Existenz zuerst von Lommel am Joddampf entdeckt worden, allerdings nur als gewöhnliche Fluoreszenz, ohne daß damals schon ihre charakteristischen Resonanzeigenschaften erkannt worden wären; die Feststellung und Entwicklung des Begriffes der Resonanzstrahlung verdanken wir fast ausschließlich R. W. Wood, der im Laufe der letzten Jahre eine außerordentlich große Anzahl von Arbeiten über diesen Gegenstand veröffentlicht hat; einige der wichtigsten neueren Resultate sind allerdings auch Dunoyer zuzusprechen.

Die zu Untersuchungen über Photolumineszenz angewandten experimentellen Methoden sind im allgemeinen sehr einfach; der einzige speziell zu diesem Zweck erdachte Apparat ist das Phosphoroskop, das zur Messung der Leuchtdauer nur kurze Zeit nachleuchtender Phosphore dient und in allen elementaren Lehrbüchern beschrieben wird.

Es kommt dabei im Prinzip darauf an, in meßbaren und (wenn gewünscht) variablen kurzen Zeitabständen die Beobachtung der Lumineszenz auf ihre Erregung folgen zu lassen, so daß also immer eine Periode, während welcher der Phosphor mit erregendem Licht beleuchtet wird, und eine Periode, während welcher der

augenblicklich nicht bestrahlte selbstleuchtende Phosphor dem Auge sichtbar wird, miteinander abwechseln.

Am einfachsten wird das erreicht in der ursprünglichen, von Becquerel angegebenen Anordnung; der Phosphor befindet sich zwischen zwei auf einer Achse montierten rotierenden Scheiben, an denen gegeneinander versetzte sektorförmige Ausschnitte angebracht sind. Durch die Ausschnitte der einen Scheibe tritt das erregende Licht ein, durch die der anderen gelangt das Lumineszenzlicht zum Auge. Wie leicht zu ersehen, können an Stelle dieser Anordnung auch zwei rotierende Spiegel treten, der eine zur intermittierenden Beleuchtung, der andere zur Beobachtung des lumineszierenden Körpers dienend. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, eine bewegliche Blende, die periodisch den Phosphor dem Beobachter verdeckt, gleichzeitig zur Schließung einer Funkenstrecke zu benutzen, deren Licht zur Erregung der Phosphoreszenz dient; eine derartige Versuchsanordnung wurde zuerst von Lenard konstruiert, sie ist ebenso wie das Becquerelsche Phosphoroskop von anderen Autoren verschiedentlich modifiziert worden.

Als Lichtquellen sind meist verwandt worden: die Sonne, der elektrische Bogen, Funkenentladungen oder die Nernstlampe, wofür teilweise der für die jeweiligen Versuche erwünschte Spektralbereich maßgebend war. Zur spektralen Zerlegung sowohl des erregenden als des sekundär emittierten Lichtes dienen die auch sonst üblichen Spektralapparate, zur Untersuchung der spektralen Intensitätsverteilung des letzteren — leider viel zu selten — Spektrophotometer. Meist sind derartige Messungen durch bloße Schätzung mit dem Auge ausgeführt worden, was natürlich der Willkür und subjektiven Fehlern einen allzu weiten Spielraum läßt. Dagegen hat neuerdings Lenard sehr exakte Messungen über die Gesamtintensität der von einem Phosphor abgegebenen Strahlungen ausgeführt. Er bediente sich dabei der lichtelektrischen Photometrie, indem das vom Phosphor ausgestrahlte Licht auf eine zuerst mit einer Hefnerlampe geeichte Elster und Geitel'sche Kaliumhydridzelle konzentriert wurde.

Gase und Dämpfe werden im allgemeinen zur Untersuchung in sorgfältig gereinigte Glas- oder Quarzgefäße eingeführt; müssen die Dämpfe stark erhitzt werden, wobei sie zuweilen wie im Falle des Na-Dampfes das Glas angreifen können, so ist es unter Um-

ständen vorteilhaft, statt dessen Metalltröge mit aufgekitteten und lokal gekühlten Fenstern zu verwenden. Dies verbietet sich aber, sobald es sich um wirklich exakte Messungen handelt, teils wegen der in einem solchen Falle unkontrollierbaren, von Ort zu Ort variablen Dichte des Dampfes, mehr aber noch wegen der unvermeidlich von den erhitzten Metallwänden abgegebenen Verunreinigungen. Flüssigkeiten werden in mit planen Fenstern versehenen Trögen untersucht, feste Körper häufig pulverförmig auf einer ebenen Unterlage. Die Beobachtungsrichtung wählt man, wenn möglich, vorteilhaft vertikal zu derjenigen der primären Strahlung, um die Luminescenz frei von störendem Nebenlicht zu erhalten; gehören erregendes und emittiertes Licht verschiedenen Spektralbereichen an, so ist es wohl auch nützlich, das erstere mit Hilfe gefärbter Gläser vom Auge fernzuhalten.

## II. Die Resonanzstrahlung.

Nach dem im vorigen Kapitel Gesagten wird das Auftreten der eigentlichen Resonanzstrahlung, die in der vollständigen Reemission des absorbierten Lichtes besteht, nur für solche Spektrallinien zu erwarten sein, die im Absorptionsspektrum der unerregten „normalen“ Atome vorhanden sind, und bei deren Absorption ein Elektron aus der stabilen, eben das normale Atom kennzeichnenden Anfangsbahn in die nächste benachbarte Quantenbahn versetzt wird. Dann kann das Elektron unter Energieabgabe ausschließlich wieder denselben Sprung rückwärts durchlaufen und damit die Aussendung von Licht der gleichen Frequenz und Intensität hervorrufen. Molekülrotationen oder intramolekulare Atomschwingungen dürfen dabei nicht auftreten können. D. h. es kommen hier ausschließlich in Betracht die ersten Linien ganz bestimmter Serien von einatomigen Elementen, wie es z. B. die Hauptserien der Alkalien sind.

Diese „Resonanzlinien“ sind auch dadurch charakterisiert, daß sie bei der Durchstrahlung der Gase mit langsamen Kathodenstrahlen zuerst zur Emission gelangen; nämlich dann, wenn die zur Beschleunigung der Kathodenstrahlen verwandte Spannung das sog. Resonanzpotential erreicht, bei dessen Durchlaufen ihnen gerade die ausreichende Energie mitgeteilt wird, um bei einen

Zusammenstoß mit dem zu erregenden Atom das auf der Normalbahn kreisende Elektron auf die nächste Quantenbahn zu befördern. Die experimentell meßbare kinetische Energie  $V \cdot e$  der stoßenden Kathodenstrahlteilchen ergibt sich mit großer Annäherung gleich dem Wert  $h \cdot \nu$  wenn  $\nu$  die Frequenz der Resonanzlinie des zu erregenden Atoms bezeichnet. So beträgt für Hg-Dampf das Resonanzpotential:  $V = 4,9$  Volt; daraus berechnet sich nach der Formel:  $h \cdot \nu = V \cdot e$  eine Wellenzahl, die auf ca. 1% mit derjenigen der intensiven Quecksilberlinie 2536,7 übereinstimmt.

In der Tat ist die Linie 2536,7 die Resonanzlinie des Hg-Dampfes; an ihr sowie an den *D*-Linien des Na-Dampfes ist die Resonanzemission bei Erregung mit Licht der gleichen Frequenz entdeckt und fast ausschließlich studiert worden. Im Na-Dampf ist die Erscheinung allerdings nur dann rein zu beobachten, wenn durch wiederholte Destillation im Vakuum möglichst alle fremden Zusätze, wie  $H_2$ , Kohlenwasserstoffe usw., entfernt sind, andernfalls bilden sich augenscheinlich Verbindungen von noch wenig untersuchtem Charakter, die das Phänomen außerordentlich komplizieren. Da überdies der heiße Na-Dampf die Gefäßwände leicht angreift, während Hg schon bei Zimmertemperatur hinreichend hohen Dampfdruck besitzt, so ist das letztere für quantitative Experimente in mancher Beziehung vorteilhafter, obwohl die Resonanzlinie im Ultraviolett liegt und daher subjektiver Beobachtung nicht zugänglich ist. Die zuerst von Wood für derartige Zwecke angegebene „Resonanzlampe“ ist nichts anderes als ein zylindrisches Gefäß, das hoch evakuiert ist und einige Tropfen reinen Quecksilbers enthält; ein Quarzfenster dient zur Zulassung des erregenden Lichtstrahls in der Richtung der Gefäßachse, ein zweites Fenster senkrecht hierzu gestattet den Austritt der photographisch zu registrierenden Sekundärstrahlung. Die primäre Hg-Bogenlampe darf, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln angewandt werden, keine zu hohe Temperatur besitzen, da sonst durch Selbstumkehr<sup>1)</sup> der zentrale Teil der Emissionslinie vernichtet wird; dieser aber allein wird von dem kalten Hg-Dampf in der Resonanzlampe absorbiert und reemit-

---

<sup>1)</sup> Die Selbstumkehr wird fast ganz vermieden, wenn man den Lichtbogen im Innern der Lampe durch ein Magnetfeld so ablenkt, daß er möglichst nah an der Wandung verläuft und daher keine Schicht kälteren Dampfes vom Licht zu durchsetzen ist.

tiert. So vermag eine mäßig belastete Heräussche Hochdruck-Quecksilber-Bogenlampe nur während der ersten Sekunden nach Einschalten des Stroms Resonanzstrahlung zu erregen, obwohl die Gesamtintensität der Linie 2537 beim allmählichen Anheizen der Lampe noch um ein Vielfaches gesteigert wird. Daß, wie zu erwarten, auch in der sekundären Strahlung der Resonanzlampe nur der zentrale Teil der Linie 2537 enthalten ist, d. h. daß die Resonanzemissionslinie ebenso schmal ist wie die Absorptionslinie, erhellt daraus, daß die geringsten Spuren von Hg-Dampf in der Atmosphäre genügen, um das Resonanzlicht quantitativ zu absorbieren.

Analog wird die Intensität der Na-Dampf-Resonanz nicht merklich gesteigert, wenn eine als primäre Lichtquelle dienende Kochsalzflamme durch stärkere Na-Zufuhr heller gemacht wird. Denn diese Verstärkung beruht im wesentlichen nur in einer Verbreiterung der Linien ohne bedeutende Intensitätserhöhung im Zentrum. Das gilt in erster Linie für die (kurzwelligere) Linie  $D_2$ , die bei geringer Na-Konzentration in der Flamme zweimal so hell ist als  $D_1$ , während für diese letztere das Optimum der Emission im Linienzentrum erst bei größerem Na-Gehalt erreicht wird. Daher verschiebt sich in der Resonanzstrahlung das Verhältnis zwischen den Helligkeiten von  $D_2$  und  $D_1$  zugunsten von  $D_1$ , je metallreicher die erregende Flamme ist. Da von beiden Linien immer nur ein sehr enger spektraler Bereich absorbiert wird, erscheint die primäre Lichtstrahlung, sobald die Flamme einigermaßen kräftig mit Na beschickt ist, nach Durchgang durch ein Na-Dampfrohr nicht merklich geschwächt. Übrigens ist auch für diese Versuche eine Vakuumbogenlampe, wie sie neuerdings mit Na-Füllung von Strutt konstruiert worden ist, unter Einhaltung der bereits erwähnten Vorsichtsmaßregeln äußerst vorteilhaft.

Die Breite der Resonanzlinien ist, ebenso wie es für die Absorptionslinien bekannt ist, merklich vom Druck bzw. von der Temperatur abhängig. Im Na-Dampf (<sup>42</sup>) ist die Resonanz zuerst zu beobachten bei Temperaturen von wenig über 100°, und zwar, wenn das erregende Licht in einem engen Bündel die Resonanzlampe durchsetzt, als ein ziemlich scharf begrenzter Strahl. Bei ca. 200° wird das Licht diffus auch außerhalb des primären Strahles sichtbar: indem es von dem nicht direkt belichteten

Dampf absorbiert und reemittiert wird, scheint es das ganze Gefäß zu erfüllen; gleichzeitig wächst aber die Absorption für die Frequenzen der primär wirksamen Linienzentren: bei  $250^\circ$  läßt sich der Strahl nur noch über eine Strecke von 6 mm verfolgen, bei  $300^\circ$  hat sich die leuchtende Schicht auf eine unmeßbar dünne Haut zunächst der Gefäßwandung zusammengezogen, von der die erregende Strahlung in allen Richtungen diffus zurückgeworfen wird: die „Volumenresonanz“ hat sich in „Oberflächenresonanz“ verwandelt.

Bei einer Temperatur von  $300^\circ$  beträgt die Breite der  $D_2$ -Linie in der Oberflächenresonanz etwa  $0,02 \text{ \AA}$ , wenn man als Linienbreite die Entfernung der Punkte definiert, an denen die Intensität, verglichen mit der Linienmitte, auf die Hälfte gesunken ist, und wenn man die Helligkeit im Abstände  $x$  von der Linienmitte durch die Formel  $y = \text{const.} \cdot e^{-kx^2}$  darstellt. Denselben Wert von  $0,02 \text{ \AA}$  erhält man nach Buisson und Fabry für die Verbreiterung einer an sich (beim absoluten Nullpunkt) unendlich schmalen Linie durch den der Temperatur  $550^\circ$  abs. entsprechenden Doppler-Effekt. Man muß also vermuten, daß die thermisch vollkommen ruhenden Atome entsprechend einer wirklich monochromatischen Absorptionslinie aus der einfallenden Strahlung nur einen unendlich engen Spektralbereich von verschwindender Energie aufnehmen würden und daß die tatsächlich beobachtete endliche Breite und somit auch meßbare Energie der Resonanzlinien lediglich durch die Temperaturbewegung verursacht wird. <sup>(44)</sup> <sup>(212)</sup>

Die Reemission der auffallenden Strahlung ist in der Oberflächenresonanz — und ebenso wohl auch in der Volumenresonanz — eine vollständige, falls das erregende Licht auf den engen Spektralbereich beschränkt ist, welcher der Resonanzfrequenz entspricht. Man erreicht das am einfachsten in der Weise, daß man auch als primäre Lichtquelle eine Resonanzlampe verwendet, die ihrerseits durch eine beliebige, die  $D$ -Linien enthaltende Strahlung angeregt wird; dann erscheint, von vorn betrachtet, die beleuchtete Dampfschicht einer zweiten Resonanzlampe genau so hell wie eine an die gleiche Stelle gebrachte vollkommen weiße Fläche. Dagegen wird die letztere relativ sofort bedeutend heller, wenn das Spektrum des primären Lichtes auch stärker vom Zentrum der  $D$ -Linien abweichende Frequenzen

enthält; bei Verwendung einer normalen Kochsalzflamme wird das Helligkeitsverhältnis zwischen der weißen Fläche und der Resonanzlampe etwa 20 : 1. Mit anderen Worten: der Na-Dampf reemittiert natürlich nur Licht von solchen Wellenlängen, die er absorbiert; alles Licht aber, das überhaupt absorbiert wird, kommt quantitativ zur Reemission. <sup>(43)</sup>

Vorausgesetzt, daß die Breite der Resonanzlinien ausschließlich vom Doppler-Effekt herrührt, müßten, da immer eine verhältnismäßig kleine Zahl von Atomen mit extrem großen Geschwindigkeiten vorhanden sind, dem Wellenlängen in der Absorption wie in der Emission entsprechen, die weiter von den Linienzentren abliegen. Zu dem gleichen Resultat muß es führen, wenn bei relativ hoher Dampfdichte durch die Nähwirkung fremder Atome die normalen Elektronenbahnen in einzelnen Atomen etwas verschoben werden. Infolge dieser beiden Ursachen kann man erwarten, daß, wenn die zentralen Kerne der *D*-Linien unter Erregung von Oberflächenresonanz in einer äußerst dünnen Dampfschicht ganz verschluckt werden, nun auf längerer Strecke auch die verbreiterten Teile bis zu einem gewissen Grad absorbiert werden und entlang dem ganzen Strahlengang eine freilich wenig intensive Volumenresonanz hervorrufen. Diese läßt sich in der Tat ohne weiteres beobachten, wenn man nur dafür sorgt, daß das Auge nicht durch die gleichzeitig vorhandene so sehr viel lebhaftere Oberflächenresonanz geblendet wird: bringt man zwischen die Resonanzlampe und den Beobachter ein mit Na-Dampf geringen Druckes gefülltes Absorptionsrohr, so wird diese vollkommen ausgelöscht, während jene ungehindert hindurchgeht. Gebraucht man umgekehrt zur Erregung der heißen Resonanzlampe eine sehr Na-reiche Sauerstoffflamme, in deren Licht die *D*-Linien vollkommen umgekehrt sind, so fehlt die Oberflächenresonanz ganz, und es ist allein der Volumeneffekt wahrzunehmen. Quantitative Messungen über diese Linienverbreiterung in der Resonanzstrahlung bei höheren Temperaturen liegen bislang nicht vor. <sup>(212)</sup>

In mancher Beziehung sind, wie bereits erwähnt, diese Erscheinungen wegen der für die Messungen günstigeren Temperaturbereiche am Hg-Dampf besser zu beobachten und vor allem weiter zu verfolgen. Bereits bei Zimmertemperatur, bei welcher der Dampfdruck des Quecksilbers weniger als 0,002 mm beträgt,

ist die Reemission der Linie 2536,7 deutlich nachzuweisen. Die Absorption des zentralen Teils der Linie, der wiederum allein für die Resonanz in Betracht kommt, ist bei diesem niedrigen Druck schon so beträchtlich, daß das Licht auf einer Strecke von 5 mm bereits auf die Hälfte geschwächt wird. Die Linie selbst ist ein sehr feines Dublett, sie besteht aus 2 Komponenten in einem gegenseitigen Abstand von  $0,003 \text{ \AA}^1$ ), deren jede noch eine bedeutend kleinere Breite hat, wie sie oben für die *D*-Linienresonanz angegeben wurde (ca.  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ ). Diese Struktur ist im Absorptionsspektrum sowohl wie in der Resonanzemission zu beobachten; dabei darf man nach unserer ganzen Betrachtungsweise nicht annehmen, daß beide Frequenzen gleichzeitig vom nämlichen Atom absorbiert bzw. emittiert werden, sondern sie entsprechen zwei irgendwie um wenig verschieden Zustandsmöglichkeiten, in deren einer oder anderer sich die einzelnen Atome in einem gegebenen Moment befinden können. Die Dublettnatur der Linie ist noch deutlich erhalten in der Oberflächenresonanz, die am Hg bei ca.  $100^\circ$  ( $p = 0,276 \text{ mm}$ ) am intensivsten ist; dies entspricht gleichfalls dem Verhalten des Na-Dampfes, dessen diffuse Oberflächenstrahlung ja nur den zentralen Teil der *D*-Linien enthält und somit eine etwaige Feinstruktur auch müßte hervortreten lassen. <sup>(128)</sup> In der Absorption wird die Struktur durch Zusatz von atmosphärischer Luft verwischt, in Luft von Atmosphärendruck ist sie ganz verschwunden, und die Linien, in eins zusammengefallen, füllen einen Spektralbereich von ca.  $0,004 \text{ \AA}$  gleichmäßig aus. Dabei ändert sich die Stärke der Gesamtaborption nicht wesentlich, d. h. indem die Absorptionslinien breiter werden, nimmt gleichzeitig ihre Intensität im Zentrum ab. Die Helligkeit der Resonanzemission verschwindet bei Zumischung von atmosphärischer Luft mit wachsendem Druck allmählich ganz; sie beträgt bei 0,5 mm Luft nur noch ca. 75%, bei 2,5 mm 50%, bei 12 mm 20% des Wertes im Vakuum unter sonst gleichen Bedingungen. <sup>(248)</sup> Offenbar werden also die durch Lichtaufnahme

<sup>1)</sup> Siehe Anmerkung <sup>1)</sup> auf Seite 89.

<sup>2)</sup> Daß ebenso wie in der Absorption auch in der Fluoreszenzemission neben der Hauptlinie  $2536,7 \text{ \AA}$  noch ein schwacher Begleiter bei  $2539,3 \text{ \AA}$  auftritt, wird meines Wissens in der Literatur nur ein einziges Mal erwähnt, über die besonderen Erregungsbedingungen dieser Linie finden sich keine Angaben. Vgl. hierzu weiter unten Seite 63. <sup>(241)</sup>

erregten Hg-Atome durch die Zusammenstöße mit Luftmolekülen oder schon durch deren bloße Annäherung verhindert, die aufgenommene Energie in der Form von Strahlung derselben Frequenz wieder abzugeben.

Anscheinend kann die Anwesenheit fremder Gasmoleküle auf die Hg-Atome, was ihre optischen Eigenschaften angeht, zweierlei Wirkungen ausüben, die sich einander unter Umständen überlagern: einmal jene Schwächung der Fluoreszenz, die wir eben kennengelernt haben und die man als eine Beeinträchtigung der Strahlungsfähigkeit von bereits erregten Atomen anzusehen hat; dann aber auch eine Verbreiterung sowohl der Absorptions- als der Emissionslinie, die offenbar in einer durch äußere Störungen hervorgebrachten Unregelmäßigkeit der normalen Quantenbahnen ihre Ursache haben muß und der Lorentz'schen Stoßdämpfung der klassischen Elektronentheorie entspricht. Edelgase, mit ihren relativ schwachen äußeren Feldern, bringen ausschließlich oder doch weit überwiegend nur den zweiten Effekt hervor; und so gewinnt unter Umständen die Resonanzlinie mit wachsendem Druck zugemischten Heliums oder Argons an Intensität, wenn man sie mit der relativ breiten Linie einer Hg-Bogenlampe erregt, deren Mitte in der Regel mehr oder weniger stark umgekehrt ist, weil immer größere Teile des einfallenden Lichtes absorbiert und reemittiert werden: bei 5 mm Ar ist sie doppelt so hell als bei 3 mm, bei 300 mm He ist ihre Stärke gegenüber dem Hochvakuum auf mehr als das Vierfache gestiegen — wobei die quantitativen Verhältnisse natürlich durchaus von der jeweiligen spektralen Energieverteilung in der Primärstrahlung abhängen. Bei Luftzusatz liegen, wie aus dem bereits Gesagten erhellt, beide Wirkungen gleichzeitig vor, doch wird der verstärkende Einfluß durch die Linienverbreiterung schon wesentlich von der direkten Schwächung der Fluoreszenz übertroffen; Wasserstoff dagegen schwächt vielleicht an sich die Emission nicht mehr als der Sauerstoff der Luft, verursacht aber auch eine viel geringere Linienverbreiterung, so daß die Resonanzlinie bei Anwesenheit

---

<sup>1)</sup> Der Intensitätsverlust in der Fluoreszenz bei Anwesenheit von H<sub>2</sub> dürfte zum mindesten teilweise auf die später (S. 31) zu besprechenden „Stöße 2. Art“ zurückzuführen sein. Wie Cario und Franck gezeigt haben, kann H<sub>2</sub> durch solche Stöße dissoziiert werden. Z. f. Phys. Bd. 11, S. 161. 1922.

von Wasserstoff scheinbar noch mehr von ihrer Helligkeit verliert als in Luft von gleichem Druck. <sup>(327)</sup>

Die gleichen Erscheinungen hat, wie vorauszusehen, eine Erhöhung der Hg-Quecksilberdampfschicht selbst zum Gefolge. Bei Erwärmung über  $100^\circ$  und der damit parallelgehenden sehr schnellen Steigerung des Sättigungsdruckes nimmt die zerstreute Oberflächenresonanz des Hg-Dampfes an Intensität wieder merklich ab: sie ist bei  $150^\circ$  ( $p = 3$  mm) bereits auf die Hälfte, bei  $250^\circ$  ( $p = 76$  mm) auf etwa den zehnten Teil des maximalen Wertes gesunken und bei  $270^\circ$  ( $p = 120$  mm) überhaupt nicht mehr wahrzunehmen.<sup>1)</sup> Etwa bei derselben, vielleicht bei etwas tieferer Temperatur (bei  $p = \text{ca. } 10$  cm) fängt dagegen die Hg-Dampfoberfläche an, Licht von der Wellenlänge 2536,7 regulär zu reflektieren, zunächst mit sehr geringer Intensität, die aber oberhalb  $300^\circ$  bereits beträchtlich wird und bei beginnender Rotglut auf ca. 25% der auffallenden Lichtstärke anwächst. Es ist dies ein Reflexionsvermögen, das dem der meisten festen Metalle im nämlichen Spektralbereich ungefähr gleichkommt. Auch in bezug auf die Polarisation des reflektierten Lichtes verhält sich der Hg-Dampf von großer Dichte in dem selektiven Spektralgebiete gerade wie ein gewöhnlicher Metallspiegel. <sup>(259)</sup>

Es ist also nicht so, wie man zunächst vermuten sollte, daß die diffuse Zerstreung, nachdem sie zuerst aus dem Volumeneffekt mit wachsendem Dampfdruck in eine dünne Oberflächenschicht sich zusammengezogen hat, bei hinreichend dichter Lagerung der Atome stetig in die reguläre Reflexion übergeführt wird, indem die an dem Vorgange mitwirkenden Resonatoren immer mehr in eine Ebene zu liegen kommen und so die vorher ganz ungeordneten Strahlungsprozesse kohärent werden. Denn bei  $235^\circ$  ist die Oberflächenresonanz schon sehr stark geschwächt, während von regulärer Spiegelung noch keine Andeutung wahrzunehmen ist; und während jene im Optimum die auffallende

<sup>1)</sup> Es ist sehr auffallend wie stark die ausgesprochen elektropositiven Atome des Hg-Dampfes selbst im Vergleich mit den Atomen eines Edelgases durch die Zusammenstöße die Resonanzemission erregter Hg-Atome herabsetzen. Es kommt hier offenbar eine weitere mögliche Ursache hinzu, von der auch später zu sprechen sein wird (vergl. S. 80): Die Vereinigung eines erregten mit einem normalen Atom zu einem Hg<sub>2</sub>-Molekül, so daß man die Emission mit den ganz anderen diesem eigentümlichen Frequenzen verfolgt.

Strahlung vollständig (zu 100%) zurückwirft, ist, wie gesagt, die Intensität der regulären Reflexion zum mindesten bei den untersuchten Drucken sehr viel geringer. Es muß also zwischen den beiden Temperaturintervallen, in denen die beiden Phänomene beobachtet werden, einen Zustand des Dampfes geben, in denen die Atome nicht imstande sind, die absorbierte Schwingung zu reemittieren — wie Wood sich ausdrückt: „ein Gebiet wahrer Absorption“, womit freilich nicht viel mehr als ein Name gewonnen ist. Die reguläre Reflexion aber, durch diese Lücke von der eigentlichen Resonanz abgetrennt, kann offenbar nicht mehr als deren Fortsetzung gelten, sondern muß als ein ganz anders garteter Vorgang angesehen werden: bei den hohen Dampfdrucken wird der Brechungsindex  $n$  im Quecksilberdampf infolge der anormalen Dispersion in der Umgebung der Linie 2536,7 so sehr von 1 verschieden, daß nach den Gesetzen der gewöhnlichen Optik Spiegelung auftreten muß. Bei den Wellenlängen etwas oberhalb 2536,7 (nach dem Sichtbaren zu) ist  $n$  im Dampf merklich größer als 1, vermutlich nicht sehr verschieden vom Brechungsindex im Quarz, so daß die Reflexion im Vergleiche mit der am Quarz gegen das Vakuum sogar noch herabgesetzt, sicher aber nicht verstärkt wird. Das letztere ist dagegen zu erwarten nicht nur in der unmittelbaren Umgebung der Liniemitte, wo  $n$  unendlich wird, sondern auch noch bei etwas kürzeren Wellenlängen, für die  $n$  wesentlich kleiner als 1, also auch noch sehr ungleich dem Brechungsindex im Quarz ist. In der Tat hat Wood gezeigt daß bei hohen Temperaturen vom Hg-Dampf nicht nur die Resonanzlinie selbst selektiv reflektiert wird, sondern auch noch die benachbarte Eisenlinie 2535,6 Å. Das gleiche gilt für die kurzwellige Komponente einer durch Selbstumkehr in ein scheinbares Dublett aufgespaltenen stark verbreiterten Quecksilberlinie 2536,7, die vom Linienzentrum um ca. 0,4 Å abliegt, während im Gegenteil für die andere, um den gleichen Abstand nach größeren Wellenlängen zu verschobene Komponente keine Spur von Reflexion zu beobachten ist. <sup>(259)</sup>

Es ist leicht verständlich, warum am Na-Dampf die entsprechenden Erscheinungen: Vernichtung der Resonanz bei hohem Druck und geometrische Reflexion nicht aufgefunden werden konnten. Es müßten, um hinreichende Dampfdichten zu erreichen, Temperaturen von 700° und darüber angewandt werden, und

dies verbietet sich, solange man darauf angewiesen ist, Gefäße aus Glas oder Quarz zu benutzen, aus technischen Gründen von selbst.

Im bisherigen wurde die Resonanzstrahlung eines Dampfes immer als ein einheitlicher Vorgang behandelt; die Hg-Resonanzlinie 2536,7 ist zwar ein sehr feines Dublett<sup>1)</sup>, doch ist der Abstand der Komponenten ein so geringer, daß die gewöhnlichen Methoden der Spektralanalyse nicht annähernd zu ihrer Auflösung ausreichen. Es besteht daher vorläufig keine Möglichkeit, sie einzeln zu erregen. Ganz anders liegt der Fall für die beiden *D*-Linien, die bekanntlich durch ein Intervall von vollen 6 Å voneinander getrennt sind. Im Sinne der Bohrschen Theorie hat man sich die Entstehung solcher Dubletts in der Weise vorzustellen, daß die auf die stabile Elektronenbahn des unerrechten Atoms folgenden Quantenbahnen tatsächlich nicht einfach sind, sondern jeweils zwei, nur um einen geringen Energiebetrag voneinander abweichende mögliche Bahnen existieren. Dem entsprechen im Absorptionsspektrum zwei Frequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$ , dergestalt, daß  $h \cdot \nu_2 - h \cdot \nu_1$  gleich jener Energiedifferenz ist; je nachdem Licht von der Frequenz  $\nu_1$  oder  $\nu_2$  absorbiert wird, wird das Elektron auf die erste oder auf die zweite der beiden Bahnen befördert, und beim Rücksprung wird demgemäß wieder je eine Linie des Dubletts emittiert. Dagegen ist ein selbsttätiger Übergang des Elektrons unter Strahlung von einer Dublettbahn auf die ihr dicht benachbarte aus irgendwelchen Gründen nicht möglich. Solche nach irgendeinem „Auswahlprinzip“<sup>2)</sup> verbotenen Übergänge mögen im folgenden als optisch unmöglich bezeichnet werden. Im normalen Na-Spektrum ist die *D*<sub>2</sub>-Linie ungefähr 2 mal so intensiv als *D*<sub>1</sub>, d. h. der etwas größere Energiesprung, welcher der kurzwelligeren Linie entspricht, ist im gleichen Verhältnis wahrscheinlicher.

Wird eine Na-Resonanzlampe unter Ausschluß möglichst aller fremden Gasbeimischungen bei niedriger Temperatur (unter 200°) mit Licht erregt, das ausschließlich die Frequenz einer Linie, also nur *D*<sub>2</sub> oder nur *D*<sub>1</sub> enthält, so ist auch in der Resonanzemission nur diese eine Linie zu beobachten. Beim Zusatz geringer Mengen H<sub>2</sub> aber zum Na-Dampf tritt neben der in der primären Strahlung enthaltenen Frequenz auch die andere *D*-Linie im

<sup>1)</sup> Siehe oben Seite 19.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu die Anmerkung auf Seite 27.

Resonanzlicht auf, und zwar innerhalb gewisser Grenzen desto intensiver, je höher der Partialdruck des Wasserstoffes ist. Durch die Zusammenstöße mit den Wasserstoffatomen kann das Auswahlprinzip durchbrochen werden, indem die zum Übergang von einer Dublettbahn auf die andere notwendige Energie dem Elektron von außen zugeführt bzw. ihm entzogen wird oder auch indem die Erregungsenergie bei einem Zusammenstoß als Translationsenergie auf ein  $H_2$ -Molekül übergeht, um später von diesem an ein anderes Na-Atom abgegeben zu werden. Jedesmal wenn das geschieht, kann offenbar nicht die zur Erregung dienende Linie, sondern die andere Dublettlinie in der Emission erscheinen. Nach Wood soll der gleiche Effekt auch durch bloße Temperaturerhöhung erreicht werden, und zwar sollen hierzu schon Temperaturen von  $270$  bis  $300^\circ$  genügen, doch dürfte es sich wahrscheinlich hier eher gleichfalls um Zuführung von  $H_2$  handeln, der bei Erwärmung des Na fast immer noch abgegeben wird, als um einen direkten Temperatureffekt; denn selbst wenn die Kollision mit einem zweiten Na-Atom die gleiche Wirkung auf das erregte Atom ausüben sollte wie der Zusammenstoß mit einem Wasserstoffmolekül, so ist bei der erwähnten Temperaturerhöhung auf  $300^\circ$  der Sättigungsdruck des Na selbst noch sehr niedrig (ca.  $0,025$  mm), während ein Partialdruck von  $0,25$  mm  $H_2$  nötig war, um die beschriebene Wirkung hervorzubringen. <sup>(44)</sup>  
<sup>(255)</sup> <sup>(261)</sup>

Wesentlich anders liegt der Fall, wenn bei Absorption einer Strahlung höherer Frequenz  $\nu_\beta$ , also unter Aufnahme einer entsprechend größeren Energie  $h\nu_\beta$ , das Elektron von der Normalbahn nicht auf die erst benachbarte Bahn befördert wird, sondern auf eine darauf folgende äußere Bahn, die ihrerseits wieder eine Feinstruktur besitzen mag. Dann kann, wie schon im Einleitungskapitel ausgeführt wurde, bei der Emission nicht nur die in der Primärstrahlung enthaltene zweite Serienlinie auftreten, die dem direkten Rücksprung auf die Normalbahn entspricht; sondern daneben auch die erste Serienlinie, wenn jener Rücksprung stufenweise erfolgt. Auch dies wird in der Resonanzstrahlung des Na-Dampfes sehr schön verifiziert. Das zweite Hauptserien-dublett des Na liegt im Ultraviolett bei  $3303 \text{ \AA}$ . Erregt man eine Na-Resonanzlampe ausschließlich mit Licht dieser Wellenlänge, so wird nicht nur, wie sich photographisch nachweisen läßt, die

erregende Linie selbst reemittiert, sondern die Eintrittsstelle des primären Strahlenbündels in den Na-Dampf leuchtet dem Auge deutlich erkennbar in gelbem *D*-Licht. Auch die zweite Hauptserienlinie des Na ist ein Dublett. Daß, selbst wenn nur eine von dessen Komponenten in der erregenden Strahlung enthalten ist, gleichwohl beide *D*-Linien in der Fluoreszenz beobachtet werden, kann in der Natur der Sache begründet sein, indem das Elektron von der äußeren Bahn, auf die es durch Absorption der Linie 3303 gebracht wurde, auf der stufenweisen Rückkehr zur stabilen Normalbahn nach jeder der beiden *D*-Dublettbahnen gelangen kann. Es mag aber ebensowohl einfach darin seine Erklärung finden, daß die einschlägigen Versuche bei Temperaturen angestellt wurden, bei denen auch bei Erregung mit nur einer der *D*-Linien beide *D*-Linien in der Emission auftreten. <sup>(212)</sup>

Falls die Rückkehr des Elektrons von der 3303-Bahn in die Normalbahn unter *D*-Licht-Emission, wie wir es eben stillschweigend annahmen, in zwei Etappen vor sich ginge, mit einer Zwischenstation auf einer der beiden *D*-Bahnen, so müßte in der Emission neben den *D*-Linien und mit gleicher Intensität wie diese noch eine Linie vorhanden sein, die von der ersten Etappe, nämlich dem Sprung von der äußeren Bahn auf die *D*-Bahn her stammt. Diese Kombinationslinie, deren Wellenlänge sich nach der Formel  $h\nu = h\nu_\beta - h\nu_\alpha$  zu 7519 Å berechnet, und die als die erste Linie der von Lenard entdeckten sog. dritten Nebenserie zu gelten hätte, konnte noch nicht aufgefunden werden. Bisher auch nicht in dem hier von uns behandelten Falle von Resonanzstrahlung, was freilich bei ihrer Lage ziemlich nahe der Grenze des äußersten Rot, bei relativ geringer Intensität und bei nur visueller Beobachtung an sich schwierig sein dürfte.

Nun sind die Verhältnisse fast sicher sehr viel komplizierter. Es liegen nämlich zwischen den *D*-Linienbahnen und den darauf folgenden Bahnen, von denen die Emission des zweiten Hauptseriendubletts ihren Anfang nimmt, noch zwei weitere von uns bisher vernachlässigte Quantenbahnen. Es ist hier nicht der Platz, ausführlich auf die optischen Seriengesetze und auf die aus ihnen gezogenen Schlüsse über die möglichen Elektronenbahnen einzugehen. Immerhin scheint es, um eine präzisere Ausdrucksweise zu ermöglichen, nützlich, die in der Spektroskopie jetzt allgemein üblichen Bezeichnungen für diese Bahnen, die als

Ausgang und Ende der verschiedenen Linienemissionen dienen, auch hier einzuführen. Die Differenz zwischen den beiden „Termen“, durch welche die Bahnen bestimmt werden, charakterisiert dann jeweils die dem betreffenden Bahnübergang zugehörige Linie. Ferner muß noch erwähnt werden, daß, da nicht nur kreisförmige, sondern auch ganz allgemein elliptische Keplerbahnen für die Elektronen möglich sind, eine zwifache Möglichkeit besteht, die Bewegungsgröße des Elektrons zu ändern: entweder eine Erhöhung des Drehimpulses und damit (falls wir vom Kreise ausgehen) eine Vergrößerung des Bahnradius — der von uns bisher allein betrachtete Fall; oder Vergrößerung der radialen Komponente, d. h. eine Vergrößerung der Exzentrizität bzw. die Überführung des Kreises in die Ellipse. Beide Variationen müssen nach Sommerfeld „gequantelt“ werden, und wir haben daher auch zweierlei Quanten einzuführen, die „azimutalen“ und die „radialen“ Quanten. Je nachdem man den Anfangsterm konstant wählt und im Endterm bei ein und derselben azimutalen Quantenzahl die radiale Quantenzahl schrittweise ändert, erhält man die verschiedenen Glieder einer bestimmten Absorptionsserie. Geht man von einem anderen Anfangsterm aus, oder erteilt man den Endtermen eine andere — auch wieder festzuhaltende — azimutale Quantenzahl, so bekommt man bei wiederum schrittweiser Veränderung der radialen Zahl im Endterm eine andere Serie. Die von Bohr angegebene schematische Darstellung liefert für den Spezialfall des Na ein anschauliches Bild der Verhältnisse: jede Linie in Abb. 2 bedeutet eine andere mögliche Bahn, der die gebräuchliche Termbezeichnung beigefügt ist. Der erste Punkt oben rechts (1 s) entspricht dem Zustand des normalen unerregten Atoms; in einer Horizontalen stehen jeweils die Bahnterme, die sich von Schritt zu Schritt um ein radiales Quant unterscheiden; von einer Horizontalreihe zur nächsten wächst die azimutale Quantenzahl um 1. Die horizontale Entfernung von der 0-Achse endlich ist der Energie proportional gewählt, die aufgewandt werden muß, um das Elektron von der betreffenden Bahn ins Unendliche zu befördern: die Differenz zwischen zwei solchen Größen gibt also direkt den Energiesprung und damit die zu emittierende Frequenz, die einem bestimmten Bahnübergang zugehört.

Rein energetisch ist jeder derartige Übergang unter Licht-

emission möglich, der von einer Bahn höherer auf eine solche niedrigerer Energie führt. Die Erfahrung der Spektroskopie lehrt aber, daß von ihnen nur eine beschränkte Zahl vorkommt und optisch möglich ist: es existiert ein „Auswahlprinzip“. Die radialen Quantenzahlen können sich wirklich um beliebige Größen

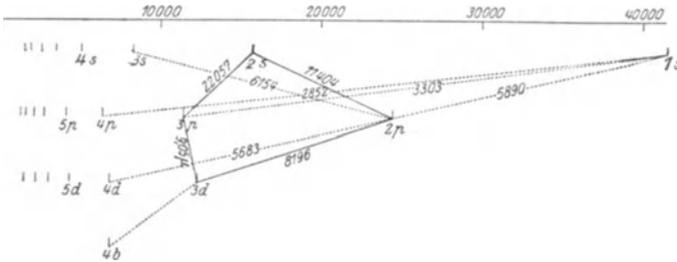


Abb. 2. Serienspektren des Na.

ändern; die azimuthalen Quantenzahlen dagegen nach Rubinowicz und Sommerfeld nur um 0 oder  $\pm 1$ , während Bohr auch alle Energiesprünge ausschließt, bei denen die azimuthale Quantenzahl konstant bleibt. Und hiermit kehren wir zu unserem Ausgangspunkt zurück. Durch Erregung des Na-Atoms mit der Wellenlänge 3303 wird das Elektron auf die Bahn ( $3p$ ) gebracht; wenn in der Fluorescenz auch die  $D$ -Linien mit erscheinen, muß bei manchen Atomen das Elektron auf die Bahn ( $2p$ ) zurückgeführt werden, um dann erst den Sprung  $2p - 1s$  auszuführen<sup>1</sup>). Entweder der Übergang  $2p - 3p$  ist möglich — dann verursacht er die Emission der bereits erwähnten ersten Linie der dritten Nebenserie. Oder aber dieser Übergang ist unter normalen Umständen verboten; dann muß das Elektron, um von ( $3p$ ) nach ( $2p$ ) zu gelangen, wie ein Blick auf die Abbildung zeigt, den Übergang über die Bahnen ( $2s$ ) oder ( $3d$ ) machen und somit müßten neben der  $D$ -Emission noch die Linien

<sup>1</sup>) Die früher — Seite 23 — als Feinstruktur bezeichnete nochmalige Aufspaltung einer Bahn in zwei engbenachbarte Bahnen fällt nicht mit unter dieses Schema; um sie in der Abbildung zu veranschaulichen, müßten alle  $p$ -Terme verdoppelt werden in  $p_1$  und  $p_2$ ; wodurch sich diese voneinander unterscheiden, darüber gibt die Bohr-Sommerfeldsche Theorie noch keine Antwort. Doch ist der Übergang  $p_2 - p_1$  auch optisch unmöglich, freilich nach einem anderen, vermutlich sehr viel leichter zu durchbrechenden Auswahlprinzip.

( $2s-3p$ ) und ( $2p-2s$ ) — das ist in Angström: 22057 und 11 404 — bzw. die Linien ( $3d-3p$ ) und ( $2p-3d$ ) —  $\lambda = 9,05 \mu$  und  $\lambda = 8196$  — auftreten<sup>1)</sup>. Von den hier genannten Linien sind  $\lambda = 11 404$  und  $\lambda = 8196$  die ersten Linien der scharfen bzw. der diffusen Nebenserie. Nach diesen Linien hat man bisher in der Fluoreszenz des Na-Dampfes bei Erregung mit 3303 nie gesucht, ihre Auffindung an Stelle von 7519 gerade unter diesen besonders übersichtlichen Verhältnissen wäre theoretisch sehr interessant, weil sie, wie man sieht, für die Richtigkeit der Bohrschen Fassung des Auswahlprinzipes entscheiden würde.

Die weiteren Linien der Na-Hauptserie sind bisher, weil bei geringer Energie in spektral nicht leicht zugänglichem Gebiet gelegen, noch nicht auf Resonanzeregungen studiert worden. Dasselbe gilt für die höheren Glieder der Hg-Serie, die mit 2537 beginnt. Im unerregten Hg-Dampf gibt es noch eine ungemein kräftige Absorptionslinie bei 1849 Å, die das erste Glied der sog. Einlinienserie bildet. Auch für die Linien dieser Serie ist bei der Absorption die normale stabile Bahn des Leuchtelektrons im Hg-Atom die Ausgangsbahn; aber die zugehörigen Endbahnen (die gleichzeitig die Anfangsbahnen bei der Emission sind), liegen weiter nach außen: dem größeren Energiesprung, der sich auch in dem elektrisch gemessenen, höheren Resonanzpotential ausdrückt (6,7 Volt gegenüber 4,9 Volt für 2537) entspricht die höhere Frequenz der ersten Serienlinie. Die Resonanzemission dieser Linie selbst ist bisher noch nicht beobachtet worden, wohl aber sieht es nach Wood ziemlich wahrscheinlich aus, daß durch die Absorption derselben in Hg-Dampf von niedrigem Druck die Linie 2537 ausgesandt wird. <sup>(241)</sup>

Dagegen existieren im Gesamtemissionsspektrum des erregten Hg-Dampfes — ebenso wie bei allen anderen Elementen — eine ganze Reihe von Serien, die zur Emission gelangen, wenn das Leuchtelektron, etwa durch Elektronenstoß auf eine noch weiter nach außen gelegene Bahn befördert, von dieser auf die zweite Quantenbahn überspringt; sie fehlen darum im Absorptionsspektrum des unerregten Dampfes, weil ja im Normalzustand der Atome die Leuchtelektronen sich auf der ersten Quantenbahn befinden. Faktisch sind, wie in den meisten Fällen so auch beim

<sup>1)</sup> In Abb. 2 durch ausgezogene Linien angedeutet.

Hg-Atom, nicht nur ein Paar zweiquantiger Bahnen vorhanden (wie wir es vorhin etwas schematisch beim Na annahmen), sondern eine größere Anzahl (hier sechs), die aber in verschiedenen Gruppen zusammen geordnet werden müssen, ebenso entsprechend viel mehr dreiquantiger Bahnen usf. Es sind dies Folgen der komplizierten elektrischen Felder, die an der Peripherie des Hg-Atoms mit seinen zahlreichen Elektronen existieren und worüber noch sehr wenig bekannt ist. Die daraus resultierenden Serienspektren aber sind wohl erforscht und, ohne daß hier weiter darauf eingegangen werden kann, sind deren erste Glieder nach dem schon für das Na verwandten Schema in Abb. 3 dargestellt; nur die optisch möglichen Übergänge sind durch Linienzüge angegeben, die Bezeichnung der Terme ist wieder die in der Spektroskopie übliche.

Durch Absorption der Linie 2537 wird das Leuchtelektron von der Normalbahn ( $1 S$ ) auf die zweiquantige Bahn  $2 p_2$  gehoben (die Übergänge  $1 S - 2 p_1$ , und  $1 S - 2 p_3$  sind „unmöglich“); solange das Atom sich in diesem erregten Zustande befindet, also ehe das Elektron unter Resonanzemission auf die Anfangsbahn zurückkehrt, vermag es Strahlung von all den Frequenzen zu absorbieren, die einem erlaubten Übergang von  $2 p_2$  auf eine Bahn größerer Energie zugehören, also z. B. nach  $2 s$ , nach  $3 d''$ , nach  $2 S$  usw. (vgl. Abb. 3), aber auch nach allen analogen höherquantigen Bahnen; und von diesen braucht das Elektron schließlich nicht nach  $2 p_2$  zurückzufallen, sondern es kann ebensogut unter Emission einer anderen als der absorbierten Linie nach  $2 p_1$ ,  $2 p_3$  oder  $2 P$  gelangen, um dann abermals nach einer äußeren Bahn befördert zu werden usf. Hieraus ergibt sich das Folgende: wenn Hg-Dampf gleichzeitig mit Licht der Wellenlängen 2537 und 4358 ( $2 p_2 - 2 s$ ) bestrahlt wird, so erscheinen im Fluoreszenzspektrum nicht nur diese beiden Linien, sondern auch noch die mit 4358 ein Triplet bildenden Linien 5461 und 4047; ist im primären Licht weiter die Linie 3131 ( $2 p_2 - 3 d''$ ) enthalten, so tritt in der sekundären Emission wieder das ganze Triplet 2967, 3131, 3663 auf. Und das nämliche gilt für alle anderen aus der Abbildung zu entnehmenden möglichen optischen Übergänge; freilich werden diese Linien nur mit relativ geringen Intensitäten auftreten, entsprechend der kleinen Zahl gerade erregter Atome. Vorbedingung ist dabei jedoch immer das simultane Vorhanden-



sekundären Emission auftreten können. Wenn nämlich das erregte Atom, ehe es seine aufgenommene Energie durch Strahlung wieder abgegeben hat, mit einem anderen Atom kollidiert, so kann es auf dieses nicht nur — wie ja allgemein nach der kinetischen Gastheorie angenommen wird — die lebendige Kraft seiner Translationsbewegung übertragen, sondern auch seine Erregungsenergie<sup>1)</sup>. Ist das zweite Atom von der gleichen Art wie das erste, so läßt, wenn es nun später seinerseits die ihm mitgeteilte Energie wieder ausstrahlt, sich äußerlich der zwischengeschobene Übertragungsprozeß nicht feststellen; gleichwohl muß dieser Fall unter entsprechenden Versuchsbedingungen häufig eintreten. Ohne weiteres zu konstatieren aber ist ein derartiger Vorgang, wenn man dem Dampf — etwa Hg —, dessen Resonanzstrahlung direkt erregt wird, Atome eines anderen Metallampfes Tl z. B. oder Ag, beimischt, sofern nur im Absorptionsspektrum dieses Zusatzdampfes Linien enthalten sind, die zu ihrer Erregung einer kleineren Energie bedürfen, als der Hg-Resonanzlinie entspricht. Diese Bedingung ist wirklich sowohl für Tl als für Ag erfüllt, und so treten in einem solchen Dampfgemisch, in dem die Linie 2536,7 zur Absorption gebracht wird, in der Emission auch noch eine ganze Reihe von Linien des Tl (2918, 3230, 3519, 3530, 3776, 5350 Å) und des Ag (2328 und

Tabelle 1.

Element	Wellenlänge der Resonanzlinie <sup>1)</sup>	Resonanzpotential in Volt berechnet	Resonanzpotential in Volt beobachtet
Na	5889	2,09	2,12
K	(7665)	1,60	1,55
Rb	(7800)	1,58	1,6
Cs	(8521)	1,45	1,48
Ca	{(6573)	1,877	1,90
	{(4227)	2,92	2,85
Pb	(10291) ?	1,198	1,26
Hg	{2536,7	4,9	4,9
	{1849	6,7	6,7
Mg	(4572)	2,70	2,65
Zn	(3076)	3,96	4,1
Cd	(3260)	3,74	3,88
He	10830		

<sup>1)</sup> Kollisionen, bei denen dies eintritt, werden häufig aus hier nicht zu erörternden Gründen als „Stöße zweiter Art“ bezeichnet.

3383 Å) auf. Und zwar ist die relative Intensität dieser Linien, also die Wahrscheinlichkeit ihrer Erregung durch Stöße zweiter Art, im wesentlichen desto größer je näher ihre Anregungsenergie oder was dasselbe ist: ihre Frequenz derjenigen der Hg-Resonanzlinie liegt. Dieser letzte Umstand macht es äußerst wahrscheinlich, daß Energieübertragung durch Stöße zweiter Art unter gleichartigen Atomen besonders häufig vorkommt. <sup>(269)</sup> <sup>(273)</sup>

Für die anderen Metalle, die in der gleichen Vertikalreihe des periodischen Systems stehen und dem Quecksilber in spektraler Hinsicht sich sehr ähnlich verhalten, nämlich für Zn, Mg und Cd sind im Absorptionsspektrum der unerregten Dämpfe die den Hg-Linien 2536 und 1849 analogen Linien wohl bekannt (vgl. Tabelle 1)<sup>1)</sup>, die ihnen zugehörnden Resonanzpotentiale bei Erregung mit langsamen Kathodenstrahlen sind in bester Übereinstimmung mit den aus den Frequenzen berechneten Werten gemessen worden; dagegen wurde die wohl zweifellos auch vorhandene Reemission dieser Linien bei Erregung mit Licht der Eigenwellenlänge, also die Resonanzstrahlung in unserem Sinne, noch nicht beobachtet.

Umgekehrt ist für die Dämpfe der anderen Alkalien, oder wenigstens des K und Rb wohl mehrfach eine lebhaft Fluoreszenzemission beschrieben worden, es handelt sich dabei aber nicht um die uns hier allein beschäftigende Linienresonanz, sondern um eine höchst komplizierte Bandenemission, deren Analogon im Na-Dampf gleichfalls existiert, und über die später zu reden sein wird. Vermutlich ist auch hier große Reinheit, auf die außer beim Na anscheinend nie geachtet wurde, Vorbedingung für die Ausbildung der Resonanzstrahlung; ein weiterer Grund für deren Nichtbeobachtung mag darin liegen, daß die ersten Hauptserienlinien des K und Rb, weit im Rot gelegen, sich dem Auge nicht annähernd so aufdrängen wie die *D*-Linien. Für K, Rb und Cs ist aber zum mindesten wieder das Resonanzpotential gemessen, und zwar gleichfalls in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Wert.

---

<sup>1)</sup> Die „Resonanzlinien“, deren Erregung bisher nicht durch Bestrahlung des Dampfes mit Licht der Eigenwellenlänge beobachtet wurde, sind in Klammer gesetzt. Für Zn, Cd, Mg und Ca sind auch ebenso wie für Hg die der zweiten Resonanzlinie (*1S* — *2P*) entsprechenden zweiten Resonanzpotentiale gemessen; sie sind in der Tabelle nicht mit angeführt.

Wesentlich verschieden von den bisher besprochenen Beispielen von Resonanzstrahlung, bei denen es sich um unerregte Dämpfe, d. h. um Atome, handelte, die sich zu Anfang im Normalzustande befinden, liegt die Sache bei der von Paschen entdeckten Resonanzstrahlung des He. Elektrisch nicht erregtes He ist für alle langwellige Strahlung vollkommen durchsichtig, seine Absorptionslinien liegen weit im Ultraviolett. Dementsprechend ist auch die elektrisch gemessene Resonanzspannung relativ sehr hoch, sie beträgt an 20 Volt — so groß ist die Energie, die nötig ist, um das Elektron aus der Anfangsbahn in die zweite Quantenbahn zu heben. Oder vielmehr ist es korrekter zu sagen, daß es zwei um den Betrag von 0,8 Volt differierende Resonanzpotentiale — nämlich 19,75 und 20,55 Volt — gibt, welche zwei verschiedene zweiquantige Bahnen  $2s$  und  $2S$  charakterisieren. Während aus der zweiten das Elektron unter Strahlung in die Anfangsbahn zurückkehren kann, gilt das für die erste nicht. Diese bedeutet nach Franck einen „metastabilen“ Zustand des He-Atoms; denn auch ein Übergang von einer der beiden zweiquantigen Bahnen ( $2S - 2s$ ) in die andere ist optisch unmöglich, und desgleichen jedes Überspringen über einen Umweg, indem das Elektron durch weitere Energieaufnahme erst auf eine noch mehr nach außen gelegene Bahn gebracht wird: es existieren zwei vollständige Serien von Quantenbahnen, die voneinander ganz unabhängig sind und die Emission durchaus ungleicher optischer Serien veranlassen. Es sind dies die bekannten Spektre des Heliums und des Parheliums, die jedoch nur im elektrisch erregten Gase auch in der Absorption zu beobachten sind; denn sie nehmen ihren Ausgang von den zweiquantigen Bahnen: die ersten im Ultrarot bei 10 830 bzw. 20 582 Å gelegenen Linien verdanken ihren Ursprung jeweils dem Übergang von den Bahnen  $2s$  bzw.  $2S$  nach den nächstbenachbarten Bahnen  $2p$  oder  $2P$ .

In einem von schwachem elektrischem Strom durchflossenen Rohr, das mit He von niederem Druck gefüllt ist, wird die von einer He-Röhre emittierte Linie 10 830 sehr stark absorbiert — bis zu 95% bei 1,5 mm Druck in einer 5 mm dicken Schicht. Die Strahlung verschwindet aber nicht einfach, sondern sie wird ohne merklichen Energieverlust gleichmäßig nach allen Richtungen reemittiert: es ist ein Fall vollkommener Linienresonanz.

Das ist nur dadurch möglich, daß die zweiquantige Bahn, von der die Absorption der Linie 10 830 ihren Ausgang nimmt und zu der ihre Emission zurückführt, metastabil ist; dadurch können sich einerseits Atome, die durch die Elektronenstöße der Gasentladung in diesen Zustand versetzt werden, allmählich im Gas anreichern, da sie sich nicht selbsttätig zurückzubilden vermögen; andererseits müssen die durch Absorption von 10 830 in den dreiquantigen Zustand überführten Atome immer wieder in den zweiquantigen zurückkehren, nicht aber in den einquantigen Normalzustand des unerregten He.

Für die andere mögliche zweiquantige Bahn  $2S$ , von der die Serie des Parheliums mit der ersten Linie bei 20 582 ihren Ausgang nimmt, gelten die obigen Überlegungen nicht. Daher ist schon die Absorption dieser Linie geringer, indem die Atome immer wieder selbsttätig in den unerregten Zustand zurückkehren und somit stets nur eine kleine Zahl von ihnen gleichzeitig vorhanden ist; und ebenso ist hier auch der Sprung von den höher erregten Bahnen  $2P$ ,  $3P$  usw. auf die einquantige optisch möglich, so daß die Reemission der primär erregenden Linie 20 582 nur schwach, möglicherweise gar nicht vorzukommen braucht. In der Tat ist es Paschen nicht gelungen, sie nachzuweisen — was vielleicht mit darin seinen Grund haben kann, daß schon in der primären Strahlung die Energie dieser Linie relativ sehr viel kleiner ist.

Auch die Linie 10 830 wird in der Absorption wie in der Reemission des erregten He wesentlich schwächer, sobald das Gas im geringsten mit Wasserstoff verunreinigt ist. Offenbar genügen die dann auftretenden Fälle von Zusammenstößen zwischen He-Atomen und  $H_2$ -Molekülen, um die gebildeten metastabilen zweiquantigen Systeme wieder in den einquantigen Zustand zu versetzen und so ihre Anreicherung zu verhindern. Im übrigen ist hier wie wohl stets, wenn es sich um spektrale Vorgänge handelt, bei Zusammenstößen nicht allein an eine mechanische Wirkung zu denken, sondern vielmehr an das Übergreifen der innermolekularen elektrischen Felder infolge der großen gegenseitigen Annäherung der Moleküle: so kann bei gleicher Temperatur und also gleicher kinetischer Energie der Zusammenstoß mit einem  $H_2$ -Molekül für das He-Atom ganz andere Folgen haben als die Kollision mit einem zweiten He-Atom.

Die Resonanzlinie ( $2s - 2p$ ) 10 830 ist ein Dublett: die Hauptlinie 10 830,32 hat einen schwächeren Begleiter 10 829,11; obwohl dieser nicht nur in der erregenden Strahlung, sondern ganz ebenso auch im Absorptionsspektrum der Resonanzlampe viel weniger intensiv ist als die Hauptlinie, ist in der Resonanzemission das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Linien wieder das gleiche wie im primären Strahl. Es muß also ein Teil der aus der Absorption der Hauptlinie stammenden Energie mit der Frequenz des Begleiters wieder ausgesandt werden. Da ähnlich wie bei den *D*-Linien des Na das He-Dublett dadurch zustande kommt, daß die äußere Quantenbahn  $2p$  doppelt ist, so müssen manche Elektronen, denen nur die der langwelligeren Hauptlinie entsprechende kleinere Energie durch Strahlung zugeführt wurde, noch, um sie auf die etwas entferntere Nachbarbahn zu heben, die fehlende Energie durch Zusammenstöße mit unerregten He-Atomen mitgeteilt werden, und es muß sich auf diese Weise immer dieselbe mittlere Verteilung der Elektronen auf die beiden benachbarten Bahnen  $2p_1$  und  $2p_2$  herstellen. Es ist begreiflich, daß zur Herbeiführung solcher an sich ebenfalls optisch unmöglicher Übergänge von einer Dublettbahn auf die andere sehr viel geringere Störungen genügen, als sie zur Durchbrechung des eigentlichen Auswahlprinzips notwendig waren, nämlich zur Überführung des He-Atoms vom metastabilen in den Normalzustand. Daher reichen jetzt schon die Kollisionen mit anderen He-Atomen aus, während es dort erst der sehr viel stärker wirkenden elektrischen Felder von  $H_2$ -Molekülen bedurfte.

### III. Resonanzspektra.

Joddampf besitzt bei Zimmertemperatur im sichtbaren Gebiet ein Absorptionsspektrum, das sich aus zahlreichen kannelierten Banden zusammensetzt, die jede aus einer großen Menge feiner Linien bestehend, am kurzwelligen Ende scharfe Kanten besitzen und nach Rot zu abgeschattiert sind. Beleuchtet man Joddampf mit weißem Licht, etwa indem man ein Bündel von Sonnenstrahlen durch ein evakuiertes Gefäß schickt, das einige Jodkrystalle enthält, so tritt entlang diesem Strahl eine Fluoreszenzemission auf, die im Spektroskop sich wesentlich als Umkehrung

des Absorptionsspektrums erweist. Verwendet man zur Erregung dagegen eine monochromatische Lichtquelle, so zeigt das Fluoreszenzspektrum neben der erregenden noch eine ganze Serie annähernd äquidistanter Linien, die meist von größerer, einige zuweilen auch von kleinerer Wellenlänge als jene sind. Für diese Serien hat Wood den Namen „Resonanzspektra“ eingeführt.

Die Moleküle des Joddampfes sind zweiatomig. Es wurde bereits im ersten Kapitel darauf hingewiesen, wie sehr dadurch die ganzen optischen Phänomene kompliziert werden müssen. Selbst wenn man als einfachstes Modell, ohne Rücksicht auf die zahlreichen sonst im Molekülinnern kreisenden Elektronen wieder nur ein einziges peripheres Elektron annimmt, das auf einer Anzahl möglicher Quantenbahnen laufen kann und durch den Übergang von einer auf die andere die Absorption oder Emission von Licht bestimmter Frequenz verursacht, erhält man jetzt nicht mehr wie früher für das einatomige Molekül wohldefinierte Serien diskreter Linien, vielmehr muß jetzt jede solche Linie ihrerseits in eine Gruppe von Banden auseinanderfallen<sup>1)</sup>. Die beiden Atome, aus denen das Molekül zusammengesetzt ist, oder vielmehr korrekter, ihre Kerne, schwingen gegeneinander, sie bilden zusammen einen annähernd linearen Oscillator, dessen Schwingungsenergie wohl im Mittel durch das Temperaturgleichgewicht bestimmt wird, die sich aber im Einzelfall immer nur um ein Quant  $h\nu_k$  ändern kann; dabei ist  $\nu_k$  die Eigenschwingungsfrequenz des Oscillators, welche durch die bindenden Kräfte zwischen den beiden Kernen und deren Masse bedingt wird; sie ist stets sehr viel kleiner als die den Elektronenbahnsprüngen zukommenden Frequenzen; während diesen im allgemeinen Wellenlängen des sichtbaren oder ultravioletten Gebietes entsprechen („Wellenzahl“  $\frac{1}{\lambda} > 10\,000$ ), kommen hier Schwingungen des kurzwelligen Ultrarot in Betracht (Wellenzahl ca. 100). Ferner rotiert das Molekül als Ganzes wiederum so, daß die Rotations-

<sup>1)</sup> Wegen der mathematischen Durchführung der folgenden im Anschluß an Schwarzschild und Heurlinger von Lenz entwickelten Überlegungen siehe W. Lenz: Physikal. Zeitschr. Bd. 21, S. 691. 1920 und das von Kratzer bearbeitete Kapitel über Bandentheorie in A. Sommerfelds Buch „Atombau und Spektrallinien“ sowie den Artikel desselben Verfassers in Erg. d. exakten Natwiss. Bd. I, S. 315. 1922.

energie im Mittel durch das Wärmegleichgewicht bestimmt wird, aber wieder so, daß in jedem Einzelfall das Impulsmoment, wie es sich aus Trägheitsmoment und Winkelgeschwindigkeit ergibt, ein ganzes Vielfaches von  $\frac{h}{2\pi}$  wird und auch die Rotationsenergie sich also nur sprungweise ändern kann.

Nach der klassischen Theorie würde, wenn ein schwingendes System als Ganzes noch rotiert, sich über die Eigenfrequenz  $\nu_0$  des Oscillators einfach die Rotationsfrequenz  $\nu_r$  superponieren, so daß man die kombinierten Frequenzen  $\nu_0 \pm \nu_r$  erhielte. Auf diese Art dürfen wir jetzt konsequenterweise nicht mehr verfahren: die Rotationsfrequenzen bzw. die Kernschwingungszahlen können jetzt nicht mehr ohne weiteres als die im langwelligen bzw. kurzwelligen Ultrarot gelegenen Frequenzen der vom Molekül ausgesandten Strahlung eingesetzt werden. Vielmehr muß man, um ein einheitliches Gesamtbild zu erhalten, wenn schon dadurch viel an Anschaulichkeit verlorengelht, auch diese Frequenzen aus den Energiedifferenzen berechnen, die sich beim Übergang von einem Rotations- oder Schwingungszustand in den anderen ergeben — die einem bestimmten möglichen Quantenzustand entsprechende Schwingung oder Rotation selbst dagegen muß wieder ohne Strahlung vor sich gehen.

Somit existieren gleichzeitig drei Verschiebungsmöglichkeiten im Totalzustand des Moleküls, nämlich in bezug auf die Elektronenbahn, auf die Kernschwingung und auf die Molekularrotation. Ein Elektronensprung von einer Bahn auf eine andere ist natürlich stets von einer kleinen Änderung in der Bindung der Kerne und damit in der Konfiguration des ganzen Moleküls begleitet, also auch von einer gewissen Änderung der Kernschwingungszahl und ebenso von einer Variation des Trägheitsmoments und der Rotationsfrequenz. Die daraus sich ergebende Gesamtenergiedifferenz  $\Delta W$ , die also nie ausschließlich von einem der drei Faktoren herrühren kann, bestimmt die Frequenz des bei dem betreffenden Übergang auszusendenden oder zu absorbierenden Lichtes vermöge der Beziehung  $\Delta W = h\nu^1$ ). Nun ist es aber

<sup>1)</sup> Bezeichnet man mit  $n$ ,  $p$  und  $m$  die Quantenzahlen der Elektronenbahn-, der Kernschwingungs- und der Rotationsenergie, so setzt sich die gesamte Energie additiv zusammen aus den drei Gliedern:  $W_n$ ;  $W_p = p \cdot h \cdot a$ , wo  $a$  die Grundfrequenz des aus den beiden Atomen gebildeten linearen

möglich, daß bei demselben (oder vielmehr hierdurch nur wenig modifizierten) Elektronensprung sich gleichzeitig auch die Kernschwingungszahl um ein oder mehrere Quanten ändert. Dann erhält man eine Linie, die um den Betrag  $\nu_k$  bzw.  $p\nu_k$  in der einen oder anderen Richtung gegen  $\nu$  verschoben ist — ein System von in der Frequenzskala äquidistanten Linien<sup>1)</sup>.

Von der Möglichkeit einer gleichzeitigen Änderung der Rotationsgeschwindigkeit soll zunächst abgesehen werden; doch können die Moleküle, die in bezug auf Elektronenbahn und Kernschwingung durch gleiche Quantenzahl charakterisiert sind und von da denselben Übergang durchmachen, sich in verschiedenen, jedesmal konstant zu haltenden Rotationszuständen befinden. Dann ist jeweils auch (infolge der ungleichen „Zentrifugalkräfte“) der gegenseitige Kernabstand und damit die ganze Konfiguration um ein geringes verschieden, für den Anfangszustand sowohl wie für den Endzustand; es ergibt sich eine etwas andere Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen, und die daraus zu berechnende ausgestrahlte bzw. absorbierte Frequenz wird in jedem dieser Fälle wohl annähernd, aber nicht genau dieselbe sein. Und da nur ganz bestimmte Rotationsfrequenzen vorkommen, zerfällt so jede der Linien des äquidistanten Systems nochmals in eine große Zahl von Linien von sehr viel kleinerem

---

Resonators; ist die Bindung nicht rein harmonisch, so ist auch noch ein quadratisches Glied zu berücksichtigen:  $W_p = h(a p + b p^2)$ . Endlich:

$$W_m = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 J} m^2 = h \cdot A m^2, \text{ wo } J \text{ das Trägheitsmoment des Moleküls.}$$

Ändert sich  $n$  in  $n'$ , so ändern gleichzeitig auch die Konstanten  $a$ ,  $b$  und  $J$  bzw.  $A$  ihren Wert. So erhält man bei einer beliebigen Variation aller Parameter bzw. ihrer Quantenzahlen von  $n$ ,  $p$ ,  $m$  in  $n'$ ,  $p'$ ,  $m'$  die dabei ausgestrahlte Frequenz:

$$\nu = \frac{\Delta W}{h} = \frac{W_{n'} - W_n}{h} + \{(a' p' + b' p'^2) - (a p + b p^2)\} + \{A' m'^2 - A m^2\}.$$

<sup>1)</sup> Unter vorläufiger Vernachlässigung der quadratischen Glieder im Ausdruck für die Kernschwingungsenergie. Allerdings könnte nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip unter diesen Umständen nur das erste Glied  $\nu_0 + 1 \cdot \nu_k$  mit merklicher Intensität auftreten. Die Glieder höherer Ordnung ( $p > 1$ ) sind nur zu beobachten wegen der Abweichung von den rein linearen Bedingungen, d. h. weil die Konstante  $b$  in der Gleichung für die Kernschwingungsenergie  $W_p$  von 0 verschieden ist. Vgl. hierüber z. B. Sommerfeld a. a. O.

gegenseitigen Abstand, die zusammen eine kannelierte Bande bilden<sup>1)</sup>).

Es soll keineswegs behauptet werden, daß dies hier diskutierte Modell die Verhältnisse, wie sie in einem Jodmolekül bestehen, wirklich wiedergibt; im Gegenteil liegen dort die Dinge fast sicher unendlich viel komplizierter. Immerhin aber sieht man, wie schon in diesem einfachsten Fall, aus einem einzigen Elektronensprung sich eine höchst komplizierte Struktur des Spektrums ergibt ganz ähnlich der, die im sichtbaren Teil des Jodspektrums wirklich vorhanden ist: eine Gruppe annähernd äquidistanter kannellierter Banden. Dem nächst weiteren Elektronensprung entspricht ein analoges System von Banden in einem anderen kurzwelligeren Spektralbereich usw., ganz wie beim einatomigen Molekül auf die erste Serienlinie eine zweite und dritte folgte.

Für die Elektronenbahn ist auch hier wieder eine stabile Normallage vorhanden, die für das unerregte Molekül charakteristisch ist; dagegen sind auch im unerregten Gase immer gleichzeitig Moleküle von verschiedener Kernschwingungsenergie und Umdrehungsgeschwindigkeit vorhanden, die ja allein in ihrem Mittelwert durch die Temperatur bestimmt werden. Jedes solche Molekül befindet sich optisch gesprochen in einem andern Anfangszustand; es wird selbst bei Überführung in denselben Endzustand eine andere Linie der Bande absorbieren. Und daß tatsächlich alle Bandenlinien gleichzeitig absorbiert werden, liegt eben daran, daß die verschiedenen Anfangszustände an den verschiedenen Molekülen nebeneinander vorhanden sind. Daraus folgt andererseits aber auch, daß zur Absorption einer bestimmten Frequenz in jedem Augenblick nur relativ wenige Moleküle disponiert sind, und daß demgemäß das Absorptionsvermögen für die einzelnen Linien ein viel geringeres ist als etwa in den Resonanzlinien einatomiger Dämpfe.

<sup>1)</sup> Läßt man auch Änderungen in der Rotationsenergie zu, entsprechend dem Übergang von  $m$  nach  $m \pm 1$  in der Schlußgleichung von Anm. I Seite 37, so ist wiederum die Gesamtenergiedifferenz eine etwas andere, je nach dem Anfangswert von  $m$ . also etwa für den Übergang  $m$  nach  $m + 1$ , oder von  $m + 1$  nach  $m + 2$ . Es entstehen also auch auf diese Art kannelierte Banden, allerdings von etwas anderem Bau. Wie Herr Lenz so freundlich war mir mitzuteilen, scheinen im Joddampfspektrum die Banden den zuletzt beschriebenen Typus aufzuweisen.

Wird weißes Licht im Joddampf zur Absorption gebracht, so wird jedem Molekül, gleichviel in welchem Anfangszustand, Strahlung von einer Frequenz zugeführt, die es absorbieren kann unter Veränderung der Elektronenbahn und im allgemeinen auch noch der Kernschwingungsenergie. Bei der Rückkehr des Elektrons in die stabile Bahn können die anderen Zustandsparameter ebenfalls wieder den Anfangswert annehmen oder auch nicht — es wird dann je nachdem dieselbe oder eine andere Linie des kannelierten Bandenspektrums ausgesandt; im ganzen werden jedenfalls alle Linien der Absorptionsbanden in der Fluoreszenzemission wieder auftreten.

Ist dagegen das primäre Licht rein monochromatisch, so daß ihm nur eine wohldefinierte Frequenz zuzuschreiben ist, so wird es nur von ganz bestimmten Molekülen absorbiert, nämlich von solchen, die gerade die richtige Kernschwingungsenergie und Rotationsgeschwindigkeit besitzen. Durch die Absorption des Lichtes werden diese evtl. geändert, indem das Elektron gleichzeitig auf eine andere Bahn übergeht. Wird bei dessen Rückkehr in allen Punkten das Anfangsstadium wieder hergestellt, so wird die erregende Linie reemittiert. Geht aber dabei die Kernschwingungsenergie auf einen anderen zwischenliegenden Wert zurück, so erscheint in der Emission eine andere Linie, die sich von der ersten um ein ganzes Vielfaches von  $\nu_k$  in der Schwingungszahl unterscheidet. Jede dieser neuen Linien liegt an homologer Stelle in einer anderen kannelierten Bande des Absorptionsspektrums; ihre relative Intensität hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der bei dem Elektronenrücksprung gerade die betreffende Energieänderung in der Kernschwingung vorkommt, und es werden im allgemeinen so viele derartige Linien vorhanden sein, als die Quantenzahl beträgt, um die sich bei der Absorption die Kernschwingungsenergie geändert hatte. War diese schon im Anfangszustand größer als 0, so sind, da dem Endzustand die Kernschwingungsenergie 0 zukommen kann, auch noch eine Anzahl Linien von höherer Frequenz als die der erregenden Linie, von „negativer Ordnungszahl“ möglich. Bei ihrer Aussendung wird ein größerer Energiebetrag abgegeben als während der Absorption aufgenommen wurde: dieser entstammt der Wärmeenergie, die in der Kernschwingung des Moleküls aufgespeichert war. Bei Zimmertemperatur und einer Kernschwingungszahl von der Größen-

ordnung 200, wie sie sich für den Joddampf aus den Resonanzspektren ergibt, ist es sehr unwahrscheinlich, daß Quantenzahlen höher als 2 oder 3 in der Kernschwingungsenergie der unerregten Moleküle vorkommen, wenn man die spezifische Wärme des Joddampfes berücksichtigt. Auch ist wirklich am Joddampf von Zimmertemperatur bisher noch kein Resonanzspektrum mit mehr als 2 oder allenfalls 3 Gliedern negativer Ordnung beschrieben worden. Die spektrale Lage, relative Intensität und Gesamtzahl der Linien, bei einer bestimmten monochromatischen Erregungsfrequenz, muß immer die gleiche sein, da ja auf die erregende Schwingungszahl nur Moleküle reagieren, die sich gerade im betreffenden Anfangszustand befinden, und da diese alle in denselben Endzustand versetzt werden. Diese Anfangs- und Endzustände sind von den sonstigen Bedingungen, in denen sich das Gas befinden mag, etwa von der Temperatur, ganz unabhängig; nur die Zahl der Moleküle im richtigen Anfangszustand sollte mit der Temperatur variieren — und somit die Gesamtintensität aller Linien eines Resonanzspektrums. Dagegen muß die relative Intensität der verschiedenen Serien, die von verschiedenen erregenden Linien herkommen, mit der Temperatur variabel sein. In der Tat ändert sich infolge bloßer Temperaturerhöhung bei konstanter Dampfdichte das Aussehen des Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums sehr merklich; und zwar rückt einerseits der Schwerpunkt der ganzen Bandengruppen nach größeren Wellenlängen, andererseits aber wird auch innerhalb jeder Einzelbande die Energieverteilung auf die einzelnen Linien eine ganz andere. (182)

Es muß nun auch noch bei monochromatischer Erregung der Einfluß einer Änderung in der molekularen Rotation berücksichtigt werden. Zunächst gilt hier das gleiche wie es eben für die Kernschwingung entwickelt wurde, aber mit einer wesentlichen Einschränkung. Gemäß dem „Auswahlprinzip“ kann sich das Impulsmoment selbsttätig unter Emission oder Absorption von Strahlung immer nur um 1 Quant im negativen oder positiven Sinne ändern, daher löst sich nicht jede einzelne Serienlinie wiederum in eine ganze Serie von Linien auf, sondern es können nur 2 Linien auftreten, je nachdem sich das Impulsmoment mancher Moleküle bei der Emission um 1 Quant erhöht bzw. erniedrigt.

Tabelle 2.

Das Resonanzspektrum des Jods bei Erregung mit der grünen Hg-Linie 5460,74.

Ordnungs- zahl	Wellenlänge Å	Wellenzahl cm <sup>-1</sup>	Ordnungs- zahl	Wellenlänge Å	Wellenzahl cm <sup>-1</sup>
<i>n</i>	$\lambda$	$\frac{1}{\lambda}$	<i>n</i>	$\lambda$	$\frac{1}{\lambda}$
0	{5460,74	{18 312,5	13	{6396,08	{15 634,6
	{5462,23	{18 307,5		{6398,05	{15 629,7
1	{5526,55	{18 094,5	14	fehlt	—
	{5528,10	{18 089,5	15	{6560,56	{15 242,6
2	fehlt	—		{6562,68	{15 237,7
3	{5658,71	{17 671,9	16	{6645,0	{15 048,9
	{5660,38	{17 666,7		{6647,0	{15 044,3
4	{5726,59	{17 462,4	17	{6731,2	{14 856,4
	{5728,25	{17 457,3		{6733,25	{14 851,6
5	{5795,79	{17 253,9	18	{6818,63	{14 665,7
	{5797,51	{17 248,8		{6820,01	{14 660,8
6	{5866,14	{17 046,9	20	{6998,96	{14 287,8
	{5867,85	{17 042,0		{7001,39	{14 282,8
7	fehlt	—	21	fehlt	—
8	{6010,66	{16 637,1	22	{7186,23	{13 915,5
	{6012,50	{16 632,0		{7188,68	{13 910,7
9	{6160,63	{16 232,1	24	{7282,39	{13 731,8
	{6162,48	{16 227,5		{7284,92	{13 727,0
10	{6237,68	{16 031,6	25	{7480,4	{13 368,2
	{6239,56	{16 026,8		{7482,9	{13 363,8
11	fehlt	—	26	fehlt	—
12	{6316,16	{15 832,4	27	{7685,7	{13 011,0
	{6318,14	{15 827,0		{7688,5	{13 006,0

Die Abb. 4 gibt schematisch das kannelierte Bandenspektrum des Joddampfes im Grüngelb wieder. Will man den Dampf wirklich monochromatisch erregen, so muß man dafür sorgen, daß die zur Verwendung kommende Spektrallinie sehr scharf ist, da sie sonst stets mehrere Linien des Joddampfabsorptionsspektrums gleichzeitig bedeckt. Auf die Breite der grünen Linie einer normal belasteten Hg-Hochdruckbogenlampe entfallen bei der größten bis jetzt erreichten Auflösung nicht weniger als 7 Joddampfabsorptionslinien, auf ein Intervall gleich dem zwischen den

*D*-Linien kommen ihrer nahezu 100. Durch geeignete Vorsichtsmaßregeln kann man jedoch die Hg-Linie 5460,74 so schmal erhalten, daß sie wirklich nur eine einzige dieser 7 Linien des Joddampfes erregt. Das unter solchen Bedingungen ausgestrahlte Resonanzspektrum beginnt mit der Linie 0ter Ordnung, d. h. der erregenden Linie selbst, die als Resonanzlinie im früheren Sinne zu bezeichnen ist, und läßt sich von da nach größeren Wellenlängen zu bis zur 27ten Ordnung verfolgen. Hier scheint es plötzlich abzubrechen, denn die auch noch weiter im Rot empfindliche photographische Platte zeigt darüber hinaus keine Andeu-

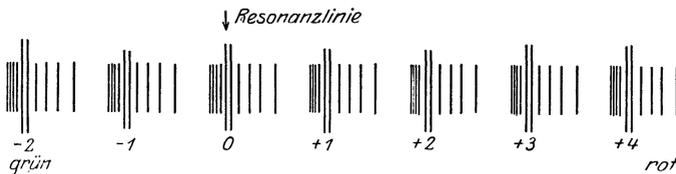


Abb. 4. Schematische Darstellung eines Joddampfresonanzspektrums.

tung einer Linie mehr: Bei Absorption der Linie 5460 würde also die Kernschwingungsenergie des betreffenden Moleküls um 27 Quanten vermehrt, indessen gleichzeitig das Leuchtelektron auf die nächste Quantenbahn springt. Glieder mit negativer Ordnungszahl sind anscheinend nicht vorhanden; auch von den positiven Ordnungen fehlen, wie die Tabelle zeigt, einige, die 2te, 7te usw., und das scheint sich in den anderen Resonanzspektren des Jod zu wiederholen. Eine theoretische Deutung für diese Unmöglichkeit gewisser Energieübergänge ist vorläufig nicht anzugeben. Die Resonanzlinie selbst ist ebenso wie alle anderen Linien dieses Resonanzspektrums auf der dem Rot zugewandten Seite von einer zweiten Linie begleitet. Der Abstand in den so gebildeten Dubletts ist, in der Skala der Frequenzen gemessen, über das ganze Spektrum hin konstant, mit einer Wellenzahl = 5. Auch das Intervall zwischen einem Linienpaar und dem nächsten ist in erster Annäherung immer dasselbe:  $\Delta \frac{1}{\lambda} = \text{ca. } 200$ . Genauer wird  $\frac{1}{\lambda}$  nicht durch eine lineare, sondern durch eine quadratische Funktion der Ordnungszahl dargestellt<sup>1)</sup>; Wood be-

<sup>1)</sup> Vgl. Anmerkung 1 auf Seite 37 nunmehr unter Berücksichtigung der quadratischen Glieder.



Abb. 5. 1.—3. Ordnung im Resonanzspektrum des Joddampfes bei Erregung mit der Linie 5461; darunter das kannelierte Bandenspektrum.



Abb. 6. 15.—22. Ordnung im Resonanzspektrum des Joddampfes bei Erregung mit der Linie 5461.

schreibt die von der grünen Hg-Linie angeregte Serie durch die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - 212,5 n + 0,637 n^2.$$

Jedes Dublett der Serie liegt in einer der kannelierten Banden an homologer Stelle, wie das in der schematischen Abbildung durch die länger ausgezogenen Linien angedeutet ist: auch dies in Übereinstimmung mit dem aus theoretischen Überlegungen abgeleiteten Bilde. Eine andere Erscheinung bedarf noch der Erklärung: die beiden Dublettlinien sind entlang dem ganzen Spektrum von ungefähr gleicher Intensität, wenn das Fluoreszenzlicht keine größere Joddampfschicht zu durchsetzen braucht; andernfalls aber ist die kurzwelligere Komponente, in der 0ten Ordnung also die Linie von gleicher Frequenz wie die des

erregenden Lichtes, sehr viel schwächer. Diese Linie wird somit vom Joddampf sehr viel stärker absorbiert als die sie begleitende Komponente; d. h., während beim Emissionsvorgang die beiden Übergänge — die sich nach unserer Annahme um einen Quantensprung in der Rotationsfrequenz unterscheiden — gleich häufig vorkommen, ist für den im entgegengesetzten Sinn verlaufenden Absorptionsprozeß der eine beträchtlich wahrscheinlicher als der andere. <sup>(260)</sup>

Ähnliche Resonanzspektren, jedoch mit einem bzw. mit zwei Gliedern negativer Ordnung, erhält man, wenn man den Joddampf mit einer der beiden gelben Quecksilberlinien 5790,6 oder 5769,6 erregt; freilich liegen hier, insbesondere was die Konstanz der Dublettstände betrifft, die Verhältnisse nicht immer ganz so klar, aber es ist ja auch nicht zu erwarten, daß wir bereits imstande sind, alle Einzelheiten vollkommen zu erfassen. Und wohl jede beliebige Spektrallinie im ganzen Gebiet von Grün bis Rot ruft im Joddampf eine analoge Linienserie hervor; nur ist ihr Aufbau häufig nicht leicht zu übersehen, weil meistens mehrere Jodabsorptionslinien gleichzeitig erregt werden. Ein typisches, von Wood ausführlich behandeltes Beispiel hierfür bietet die breite grüne Quecksilberlinie, wie sie von einer heißen Quecksilberlampe geliefert wird. Die 7 von ihr überdeckten Joddampflinien liegen so dicht zusammen, daß sie, zumal ja in der Fluoreszenzemission zwischen ihnen jedesmal noch Begleitlinien sich einschieben, selbst in einem stark auflösenden Spektrometer als eine einzige verbreiterte Linie erscheinen. Von jeder der darin enthaltenen 7 Resonanzlinien 0ter Ordnung, die, wie nochmals betont werde, jede einem andern Molekülanfangszustand bei der Absorption entsprechen, nimmt ein vollständiges Resonanzspektrum seinen Ausgang; und da in diesem die konstante Frequenzdifferenz jedesmal einen etwas anderen Wert hat, treten die einzelnen Linien in den höheren Ordnungen deutlich auseinander, bis schließlich am roten Ende die einzelnen Ordnungen sich gegenseitig überschneiden und ein schwer entwirrbares Bandenspektrum erscheint. <sup>(253)</sup>

Für zwei dieser neuen von anderen Erregungslinien ausgehende Resonanzserien ist der Dublettcharakter der einzelnen Glieder gleichfalls nachgewiesen, für einige andere zum mindesten wahrscheinlich gemacht. <sup>(291)</sup> Ferner werden bei Erregung mit der verbreiterten grünen Hg-Linie im Resonanzspektrum des Joddampfes

auch — freilich mit relativ geringer Intensität — zwei Glieder negativer Ordnung ( $-1$  und  $-2$ ) beobachtet und ebenso sind die in Tabelle-2 fehlenden positiven Ordnungsnummern 2, 7, 9 usw. schwach angedeutet. Erhitzt man nunmehr den Joddampf bei konstanter Dichte auf über  $300^\circ$ , so werden die vorher kräftigen Linien alle um ein wenig — anscheinend gleichmäßig — geschwächt, während die vorher schwachen Linien durchweg kräftiger werden. Dies gilt für alle, auch für die Linien negativer Ordnung, und es tritt nun sogar deutlich noch ein Glied  $-4$  hervor. In Übereinstimmung mit den auf S. 40 entwickelten theoretischen Überlegungen muß man somit annehmen, daß einige von den durch die grüne Hg-Linie erregten Joddampffrequenzen Molekülen mit höherer Kernschwingungsenergie ( $p \cong 4$ ) zugehören, und daß diese Moleküle bei Temperaturerhöhung an Zahl relativ zunehmen, während gleichzeitig die Moleküle, für die  $p = 0$  und denen die Resonanzserie der Tabelle 2 entspricht, weniger zahlreich werden.<sup>(294)</sup>

Eine weitere Beobachtung bestätigt die Richtigkeit dieses Schlusses: von den bei monochromatischer Erregung auftretenden Emissionslinien werden nur diejenigen niedriger Ordnungsnummer, vor allem 0 und  $+1$ , im kalten Joddampf merklich reabsorbiert, die also durch Kernschwingungsübergänge  $0 \rightarrow 0$  bzw.  $1 \rightarrow 0$  hervorgerufen werden, während die Linien höherer Ordnung — etwa  $10 \rightarrow 0$  — ungeschwächt durch dicke Dampfschichten hindurchgehen — einfach, weil sie nur von Molekülen mit der Kernschwingungsenergie  $p = 10$  absorbiert werden könnten und weil solche im kalten unerregten Dampf nicht vorhanden sind. Im erwärmten Dampf hingegen werden auch einige weitere Linien — deutlich erkennbar noch bis  $+6$  — in steigendem Maße geschwächt. Hieraus ergibt sich, daß das vollständige Fluoreszenzspektrum des kalten Dampfes keine einfache Umkehrung des Absorptionsspektrums sein kann, sondern sehr viel linienreicher als dieses sein muß, weil jeder Absorptionslinie immer eine ganze Serie nach größeren Wellenlängen zu gelegener Emissionslinien entspricht, die ihrerseits bis auf zwei oder drei im Absorptionsspektrum nicht vorkommen.<sup>(295)</sup>

Die bisherigen Angaben bezogen sich durchweg auf Joddampf, der bei Zimmertemperatur gesättigt ist, bei Abwesenheit jeder fremden Gasbeimischung. Setzt man dem Joddampf He zu, so

werden die Linien des bei monochromatischer Erregung vorhandenen Resonanzspektrums geschwächt, und zwischen ihnen treten kannelierte Banden auf, zunächst aber von bei weitem nicht so kompliziertem Bau, wie sie das volle Absorptionsspektrum zeigt. Bei 2 mm He ist die Erscheinung schon deutlich zu erkennen; bei gesteigertem Partialdruck des Heliums werden die neuen Banden immer zahlreicher und intensiver, erstrecken sich nun auch viel weiter nach dem Rot zu als das ursprüngliche Resonanzspektrum; bei 10 mm Druck ist von diesem überhaupt nichts mehr zu erkennen; es bleibt nur das Bandenspektrum in der Emission wahrnehmbar. Diese Erscheinung entspricht im wesentlichen der Verbreiterung der Hg-Resonanzlinie bei Anwesenheit eines Edelgases von hohem Druck (S. 20). Dabei ist die Gesamthelligkeit der Fluoreszenz selbst bei 30 mm He nicht bedeutend geringer als im reinen Joddampf, es wird wesentlich die aufgenommene Energie infolge der Zusammenstöße mit den He-Atomen nicht mehr in den wenigen Resonanzlinien, sondern mit allen möglichen Frequenzen des Bandenspektrums ausgestrahlt. Selbst bei 80 mm He-Druck ist die Fluoreszenz noch sichtbar, aber schwach und vollkommen rot, im Gegensatz zu der ohne He beobachteten grünen Farbe des Leuchtens. Im Sinne der klassischen Theorie, nach welcher jeder Emissionsfrequenz ein bestimmter Schwingungsmechanismus im Innern des Moleküls zugeschrieben wurde, sagt Wood: Die Kollisionen übertragen die Energie von dem einen ursprünglich erregten auf die anderen schwingungsfähigen Resonatoren des Moleküls; gemäß unserer hier durchgeführten Hypothese dagegen wird durch die Zusammenstöße das Auswahlprinzip durchbrochen: es können beliebige Quantensprünge in der Rotationsfrequenz vorkommen, natürlich desto zahlreicher, je häufiger die Zusammenstöße sind, und so wird das ja nur infolge der Gültigkeit des Auswahlprinzips auf eine relativ kleine Linienzahl beschränkte Resonanzspektrum in das vollständige kannelierte Bandenspektrum überführt. <sup>(54)</sup> <sup>(245)</sup> <sup>(246)</sup>.

Beimischung anderer fremder Gase zum Jod wirkt ähnlich, doch wird gleichzeitig die Gesamtintensität der Emission sehr viel früher merklich geschwächt, und zwar in desto stärkerem Grade, je elektronegativer oder von je höherem Molekulargewicht die betreffenden Gase sind. Das gilt schon für die schwereren Edelgase: 6 mm Argon bzw. 2 mm Krypton verursachen bereits

eine deutliche Herabsetzung der Fluoreszenzhelligkeit. Über die Wirkung einiger weiterer Gase gibt die folgende Tabelle 3 einen Überblick, in der die Partialdrucke enthalten sind, bei welchen die Fluoreszenzstärke gegenüber der bei Abwesenheit jeder Verunreinigung herrschenden auf etwa  $\frac{1}{5}$  gesunken ist.

Tabelle 3.

H <sub>2</sub>	Luft <sup>1)</sup>	CO <sub>2</sub>	Äther	Jod
24	11	7	3	0,4 mm.

Als letztes Gas in der Tabelle ist das Jod selbst angeführt; denn tatsächlich ist die Fluoreszenzfähigkeit des Joddampfes sehr stark von seinem Druck bzw., wenn für Sättigung gesorgt wird, von der Temperatur abhängig. Schon bei dem äußerst niedrigen Dampfdruck, der einer Temperatur von  $-30^\circ$  entspricht, ist die Fluoreszenz eben nachweisbar. Ihre Intensität steigt dann — bei immer gleicher Erregungsstärke — ebenso wie die Absorption annähernd proportional mit der Dichte bis zur Temperatur von ca.  $0^\circ$  ( $p = 0,03$  mm); von hier nimmt sie sehr viel langsamer zu, bleibt zwischen  $17$  und  $25^\circ$  ( $0,2-0,3$  mm) annähernd konstant, um bei weitersteigender Erwärmung schließlich rasch wieder zu sinken. Umgerechnet heißt dies, daß bei geringer Dichte (unter  $0^\circ$ ) die pro Molekül ausgesandte Lichtintensität immer die gleiche ist, unabhängig vom Druck, und vermutlich wohl auch wieder gleich der absorbierten Energie; bei größerer mittlerer Annäherung der Moleküle hingegen — über  $0^\circ$  — sinkt dieser Nutzeffekt immer mehr, die Leuchtfähigkeit des Jodmoleküls scheint durch die zu große Nähe eines andern zerstört zu werden. <sup>(263)</sup>

Bloße Erhitzung des Dampfes dagegen bei konstanter Dichte ergibt in Widerspruch mit gelegentlich gemachten Angaben, abgesehen von der S. 41 bereits erwähnten Farbänderung, keine beträchtliche Verminderung der totalen Fluoreszenzhelligkeit, solange nicht Temperaturen erreicht werden, bei denen der Dampf merklich zu dissoziieren beginnt. Für bei  $20^\circ$  gesättigtem Joddampf liegt diese Temperatur bei etwa  $800^\circ$  — wird sie überschritten, so sinkt die Fluoreszenzfähigkeit schnell, weil sie eben

<sup>1)</sup> Die Kurven, welche die Helligkeit der Resonanzstrahlung von Hg-Dampf (siehe S. 21) und die Joddampffluoreszenz in ihrer Abhängigkeit vom Druck zugemengter atmosphärischer Luft darstellen, zeigen ganz denselben Verlauf. <sup>(248)</sup>

eine Eigenschaft der zweiatomigen Moleküle und nicht der Jodatome ist, denen allenfalls nur bei geeigneter Erregung irgendeine Art von Linienresonanzstrahlung zugehören mag. <sup>(283)</sup> <sup>(182)</sup>

Beim Zusammenstoß eines erregten Jodmoleküls mit dem Atom eines Edelgases wird im allgemeinen von der über den Temperaturmittelwert erhöhten Kernschwingungsenergie ein Teil an das fremde Atom abgegeben, und zwar ist dem Impulssatz gemäß dieser Teil desto größer, je näher die Masse des kollidierenden Atomes derjenigen des Jodatoms kommt, er wächst also, wenn man vom Helium zu den schwereren Edelgasen übergeht. Ist durch solche Zusammenstöße die Energie des erregten Moleküls herabgesetzt, so wird es bei Rückkehr in den unerregten Zustand nur mehr Licht von geringerer Frequenz aussenden können; die Farbe der Fluoreszenz wird mehr ins Rötliche umschlagen. Daß die Stärke dieses Effektes mit der Häufigkeit der Zusammenstöße wächst, ist ohne weiteres klar. Hierzu kommt aber — und zwar evtl. bei weitem überwiegend, wenn es sich um Beimischung elektronegativer Gase handelt — eine zweite Wirkung, nämlich ein elektrischer Starkeffekt, der durch das Übergreifen des molekularen elektrischen Feldes verursacht wird. Ist dies relativ schwach, so wird das erregte Jodmolekül in benachbarte Quantenzustände versetzt, wozu es verhältnismäßig kleiner Energie bedarf, die aber nach dem Auswahlprinzip selbsttätig nicht vorkommen würden; und in der Emission tritt an Stelle des Resonanzspektrums das Bandenspektrum. Sind dagegen die störenden Felder sehr stark — also desto mehr, je elektronegativer das kollidierende Molekül ist —, dann kann das erregte Jodmolekül in alle möglichen im feldfreien Raum überhaupt nicht vorkommenden Zustände überführt werden, sowohl was die Elektronenbahnen, als was die Kernschwingungsenergien und die Rotationsfrequenzen betrifft, die absorbierte Energie wird daher nicht mehr auf einzelne Linien oder Banden, sondern über das ganze kontinuierliche Spektrum verteilt: die primäre monochromatische Strahlung wird „Wärmestrahlung“ verwandelt, die natürlich nicht mehr als sichtbare Fluoreszenz zu beobachten ist.

Danach erscheint es durchaus verständlich, daß auch in reinem Joddampf von Zimmertemperatur nach hinreichend langer photographischer Exposition bei monochromatischer Erregung zwischen den Resonanzlinien ganz schwach die kannelierten Ban-

den wahrzunehmen sind; sie rühren von solchen Molekülen her, die zwar nicht mit anderen Jodmolekülen kollidiert, aber doch schon durch eine gewisse Annäherung an solche gestört worden sind. Diese Erscheinung wird desto deutlicher, je niedriger der Dampfdruck des Jods ist. Auch die Verschiebung der totalen Fluoreszenzfärbung nach Rot bei Erregung mit weißem Licht, die im Joddampf von höherem Druck sich bemerkbar macht, mag teilweise so zu erklären sein — sie entspricht ja durchaus der Erscheinung, die bei sehr hohem Partialdruck von beigemischem Helium gefunden wird. Da außerdem nach dem auf S. 46 Gesagten der grüne Teil des Spektrums durch Reabsorption prozentual stärker geschwächt wird als der rote, muß auch aus diesem Grunde in der Fluoreszenz des Jods bei Erregung mit weißem Licht mit wachsender Dampfdichte ein Farbumschlag eintreten<sup>1)</sup>. (<sup>264</sup>) Schließlich ist auf die Wirkung gegenseitiger Beeinflussung der Moleküle, aber von geringerem Grade, die Verbreiterung der Resonanzlinien zurückzuführen, die bei wachsendem Joddampfdruck aufzutreten scheint. Eine solche Verbreiterung ist zwar nicht direkt spektroskopisch gemessen, sie dürfte aber aus der Tatsache zu folgern sein, daß in einem mit Joddampf gefüllten Absorptionsrohr von Zimmertemperatur die von einem anderen Joddampfrohr kommende Resonanzstrahlung wesentlich stärker absorbiert wird, wenn das letztere auf 0° abgekühlt ist, als wenn es sich ebenfalls auf Zimmertemperatur befindet. Im ersten Fall werden in einer Schicht von 14 cm Dicke 43%, im zweiten nur 29% der eindringenden Intensität absorbiert.

Brom ist noch bedeutend elektronegativer als Jod; daher ist im Bromdampf von Zimmertemperatur, obwohl das Absorptionsspektrum ganz analog dem des Jods aus kannelierten Banden besteht, keine Resonanzstrahlung oder sichtbare Fluoreszenz zu erregen. Erst bei Drucken, die vermutlich von der Größenordnung 0,001 mm sind, ist eine solche zu beobachten, dann aber wegen der geringen Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit von so geringer Intensität, daß eine genauere Untersuchung bislang nicht möglich war. (<sup>245</sup>)

---

<sup>1)</sup> Da jedes einzelne Resonanzspektrum sich wesentlich von der erregenden Linie aus nach Rot erstreckt, liegt selbstverständlich der Schwerpunkt der Fluoreszenzbande bei größeren Wellengängen als derjenige der Absorptionsbande.

Dem unerregten Na-Dampf wird außer der bekannten, mit den *D*-Linien beginnenden Hauptserie noch ein aus kannelierten Banden zusammengesetztes Absorptionsspektrum zugeschrieben, das fast über das ganze sichtbare Gebiet hin eine große Zahl feinsten Linien aufweist. Bestrahlt man den Dampf mit weißem Licht, so treten die gleichen Banden in der Emission auf — spektral unzerlegt wird deren Farbe meist als grün bis olivfarben beschrieben. Dies ist die ursprünglich von Wiedemann entdeckte Fluoreszenz des Natriumdampfes. Nach unserer bisherigen Auffassung scheint es schwer zu erklären, wie ein solches Bandenspektrum im einatomigen Natriumdampf zustande kommen soll. Nun sind aber die betreffenden älteren Beobachtungen niemals in wirklich reinem Natriumdampf ausgeführt worden. Sie wurden stets in Metallgefäßen angestellt, die bei der Erwärmung auf 4—500°, wenn nicht ganz besondere Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden, immer große Mengen okkludierter Gase entweichen lassen<sup>1)</sup>. Auch gibt das Na selbst meist viel Wasserstoff ab, ferner enthält es, falls nicht sorgfältig gesäubertes, vielmals umdestilliertes Material zur Verwendung kommt, stets als Verunreinigung von der technischen Darstellung und Aufbewahrung her schwer destillierende Öle, die bei der Erhitzung sich in verschiedene Kohlenwasserstoffe zersetzen mögen. Dunoyer hat, indem er all diese Fehlerquellen nach Möglichkeit ausschied, gezeigt, daß in reinem Natriumdampf die grünliche Fluoreszenz ganz verschwindet und die Emission auch bei Erregung mit Sonnenlicht ausschließlich in gelber Strahlung von der Frequenz der *D*-Linien besteht. (40) Unter den gleichen Bedingungen verschwinden die kannelierten Banden zum größten Teil auch im Absorptionsspektrum, das dann allein noch die Linien der Hauptserie aufweist<sup>2)</sup>. Im ungesättigten Dampf ist gegenüber den Hauptserienlinien sowohl die Bandenabsorption als die Fluoreszenz sehr schwach, bei stärkerer Überhitzung werden beide vollständig vernichtet, was sehr dafür zu sprechen scheint, daß diese Banden mehratomigen Molekülen zugehören, die leicht dissoziieren. (280)

So ist man berechtigt, das kannelierte Bandenspektrum in

---

<sup>1)</sup> Wood gibt an, daß in seinem Versuchsrohr ein Druck von 1—2 mm geherrscht habe, ohne daß über die Natur der fraglichen Gase irgend etwas ausgesagt wird. Physikal. Zeitschr. Bd. 7, S. 871. 1906.

<sup>2)</sup> Nach mündlicher Mitteilung, die Herr R. Ladenburg mir gemacht hat.

der Fluoreszenz — und ebenso in der Absorption — nicht dem Na-Atom, sondern irgendwelchen, möglicherweise ganz unstabilen Verbindungen zuzuschreiben. Welcher Art diese Verbindungen sein mögen, kann heute noch nicht angegeben werden; nach Dunoyer dürfte am ehesten das Vorhandensein der erwähnten Ölrückstände für das Auftreten der Banden verantwortlich gemacht werden, ohne daß im geringsten festzustellen wäre, worin eigentlich die Wirkung der fraglichen Kohlenwasserstoffe auf die Na-Atome besteht. Da demnach schon die Natur der strahlenden Moleküle uns noch unbekannt ist, müssen wir auf jeden Versuch, die Erscheinungen im einzelnen theoretisch zu deuten, verzichten, und uns im wesentlichen auf ihre Beschreibung beschränken.

Die im Sichtbaren liegenden Banden des Na-Dampfes erinnern in ihrem Linienreichtum und der ganzen Struktur sehr an die des Jods, so daß wir ihnen im wesentlichen wohl mit Recht eine gleichartige Entstehung zuschreiben müssen; doch sind auch charakteristische trennende Merkmale vorhanden. Es sind zwei Hauptgruppen von Linien zu unterscheiden, die durch eine auch bei hohem Dampfdruck noch durchsichtige schmalere Region im Gelbgrün (bei  $\lambda = 5500$ ) getrennt sind. Die eine Gruppe erstreckt sich von hier über das Orange und Rot, anscheinend bis ins Ultrarot; die andere reicht nach kurzen Wellenlängen bis ins Blauviolett. <sup>(237)</sup>

Bei Erregung mit monochromatischem Lichte zeigt es sich, daß wiederum so ziemlich jede Spektrallinie, wie sie von zwischen beliebigen Metallelektroden überspringenden Funken ausgeht, eine oder mehrere Linien der Absorptionsbanden bedeckt und neben der Eigenwellenlänge eine ganze Serie von anderen Linien zur Emission bringt. Dabei scheint es, daß jedes derartige Resonanzspektrum ganz in einer der beiden oben bezeichneten Bandengruppen verläuft, ohne in die andere überzugreifen. Ob man daraus schließen muß, daß die beiden Bandengruppen zwei verschiedenen, voneinander unabhängigen Elektronenbahnsprüngen zugehören, ist wohl noch nicht zu entscheiden. Ferner ist als besonders bemerkenswert hervorzuheben, daß bei intensiver Bestrahlung mit blaugrünem Licht, aus dem alles Gelb sorgfältig ausgefiltert ist, gleichwohl neben der Bandenemission, wenn schon wesentlich schwächer, auch die *D*-Linien in der Fluoreszenz auftreten, die doch fraglos dem Na-Atom zugewiesen werden müs-



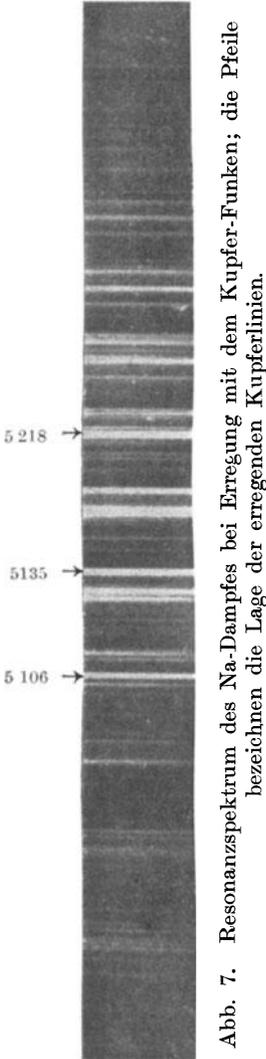
das richtige Vorzeichen und die entsprechende Größe hat, die Konstanz der Wellenlängendifferenzen so sehr viel deutlicher in die Augen springt. Es muß auf diesen Punkt hingewiesen werden, weil bei den ganzen, auf den Bohrschen Anschauungen basierten Überlegungen immer nur die Differenzen von Schwingungszahlen, nicht aber von Wellenlängen eine Rolle spielen können. Im übrigen mag die Tabelle 4 auf S. 53 ein Bild von den Verhältnissen geben. Sie gilt für die Erregung der Resonanz mit der grünen Mg-Linie 5173,5 (in der Tabelle 4 unterstrichen);  $n$  ist die „Ordnungsnummer“.

Die letzte Zeile der Tabelle 4 ist berechnet nach der Formel:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - 142,3 n + 0,845 n^2.$$

Im übrigen muß betont werden, daß lange nicht in allen von Wood mitgeteilten Resonanzspektren die Konstanz der  $\Delta\lambda$  so vollkommen ist, wie in dem gerade hier angegebenen Fall der Tabelle. Da aber anderseits die  $\Delta\lambda$  in keinem Falle sehr stark von 38 abweichen, so folgt daraus, daß, wenn das erregende Licht gleichzeitig mehrere Frequenzen enthält, etwa aus einem Triplet besteht, sich dieses Triplet mit geringfügigen Verschiebungen über das ganze Resonanzspektrum wiederholt. Das gilt z. B. gerade für die grüne Mg-Linie, die aus 3 Komponenten: 5167,4 — 5173,5 — 5183,7 Å besteht, in der Tabelle ist der Übersichtlichkeit halber nur die mittlere Linie mit ihrem Resonanzspektrum angegeben. Fällt die erregende Linie mit einer Linie zusammen, die in dem mit einer andern Frequenz hervorgerufenen

Resonanzspektrum vorkommt, so decken sich die beiden Spektren in ihrem ganzen Verlauf. Erläutert werde dies durch die Re-



sonanzspektra, die von der Ba-Linie 4934,0 und der Li-Linie 4972,3 erregt werden.

Tabelle 5.

Ba	4896,2	<u>4934,0</u>	4972,3	5011,0	5049,7	5088,4	5127,6	5167,1	5206,6
Li	4862,0	4896,2	<u>4934,0</u>	<u>4972,3</u>	5011,0	5049,9	5089,1	5128,2	5167,2 5207,0

Auffällig ist, daß bei der Li-Erregung die erste Linie negativer Ordnung ( $\lambda = 4934,0$ ) intensiver auftritt als die Resonanzlinie selbst; überhaupt spielen die Glieder negativer Ordnung hier eine sehr viel größere Rolle als beim Joddampf — sie sind häufig zahlreicher als diejenigen positiver Ordnung; bei Erregung mit der Mg-Linie 5183,7 lassen sich 9 Glieder der ersten, dagegen nur 3 der zweiten Art feststellen. Ob zur Erklärung dieses Verhaltens die etwas höheren Temperaturen<sup>1)</sup> — etwa  $500^\circ$  — ausreichen, darüber läßt sich nichts aussagen, solange man über die Natur und daher auch über die spezifischen Wärmen der in Betracht kommenden Moleküle nichts weiß. Im übrigen liegen auch in anderer Hinsicht die Dinge noch viel komplizierter: nicht nur findet man zwischen den klar übersichtbaren Serien, für die in den Tabellen Beispiele gegeben sind, fast immer noch eine ganze Reihe schwächerer Linien, die sich nicht in so einfacher Weise eingliedern lassen; sondern besonders im grüngelben Teil des Spektrums schließt sich oft an eine solche Serie eine enge Reihe von Linien, in die überhaupt keine Ordnung zu bringen ist. So folgt z. B. bei Erregung mit der blauen Bi-Linie auf ein Resonanzspektrum, das zwischen 4624 und 5017 Å 12 äquidistante Glieder aufweist, von diesen durch eine Lücke getrennt in dem Gebiet zwischen 5300 und 5530 Å noch einmal ein System von über 50 Linien meist geringerer Intensität. Nur für die Erregung mit der Cd-Bogenlinie 5086 hat Wood auch in einem Na-Dampf resonanzspektrum wie beim Jod die Entwicklung einer vollständigen Dublettserie beobachtet. Der Dublettastand beträgt mit ziemlich guter Konstanz über die ganze Folge 6 Å und der Begleiter liegt in der 0. Ordnung auf der roten Seite der erregenden Linie. (<sup>250</sup>)

<sup>1)</sup> Je höher die Temperatur, desto größer ist auch ceteris paribus die Zahl der Quanten in der Kernschwingungsenergie, die im Durchschnitt einem unerregten Molekül zukommt — von dieser Zahl aber hängt wiederum die Zahl der möglichen Glieder negativer Ordnung ab.

Ein Teil der Unübersichtlichkeit in den ganzen Verhältnissen mag daher rühren, daß Wood bei diesen Versuchen noch nicht auf äußerste Schärfe der primären Linien geachtet hat; und so mögen wohl häufig mehrere Absorptionslinien des Na-Dampfes gleichzeitig angeregt worden sein; ja in vielen Fällen ist die erregende Linie, von irgendeiner Funkenentladung herrührend, ihrerseits von schwächeren Trabanten begleitet, die natürlich das Bild des Resonanzspektrums noch weiter verwirren. Aber dessenungeachtet scheint es sicher, daß der Hauptgrund für die Kompliziertheit der Erscheinung in der Natur der leuchtenden Moleküle selbst zu suchen ist, für deren Wiedergabe eben unser einfaches Modell nicht im entferntesten ausreicht. So sind z. B. die verschiedenen Linien im kannelierten Bandenspektrum des (verunreinigten) Na-Dampfes sicher nicht alle von gleichartiger, sozusagen nur quantitativ verschiedener Herkunft; denn während einige von ihnen sich auch im sog. „magnetischen Rotationspektrum“ vorfinden, fehlen andere dort vollkommen — d. h., die Linien zeigen ganz ungleiche Zeemann-Effekte. Ebenso werden manche Linien des Absorptionsspektrums durch Zusatz fremder Gase von hohem Druck sehr stark beeinflusst (und gerade diese kommen hauptsächlich für die Resonanz- und magnetischen Rotationspektren vollständig; ein Teil des Bandenspektrums bleibt aber in der Absorption unverändert erhalten).

Der unreine Na-Dampf besitzt auch im Ultraviolett, in der Umgebung der zweiten Hauptserienlinie 3303 eine kannelierte Absorptionsbande, und Absorption von Licht in dieser Bande ruft eine Fluoreszenz hervor, die im selben Spektralgebiet liegt, aber bisher noch nicht genau untersucht, insbesondere auch nicht in Einzelbanden oder Linien aufgelöst worden ist. Die Emission der sichtbaren Bandenfluoreszenz läßt sich durch Absorption im Ultraviolett nicht hervorrufen. Im Absorptionsspektrum glaubt Wood auch noch in der Nachbarschaft der weiteren Hauptserienlinien des Na, bis hinauf zur achten, kannelierte Banden feststellen zu können, wie er denn überhaupt einen innigen Zusammenhang zwischen den Banden und den Serienlinien als durchaus erwiesen annimmt. Soll dieses zutreffen und gleichzeitig unsere Hypothese über die Herkunft der Banden zu Recht bestehen, so

müßten auch in den fraglichen sehr lose gebundenen Komplexmolekülen noch die Elektronenbahnen der Na-Atome selbst im wesentlichen erhalten bleiben und die den Bahnübergängen entsprechenden einfachen Linien nur auf die am Anfang dieses Kapitels angegebene Weise in die Banden auseinandergezogen werden. <sup>(242)</sup>

Die Dämpfe der anderen Alkalimetalle dürften sich im wesentlichen dem Natriumdampf in ihren Fluoreszenzeigenschaften ganz ähnlich verhalten, sind aber noch weniger erforscht. Kaliumdampf zeigt ebenfalls sehr linienreiche kannelierte Banden in seinem Absorptionsspektrum, die sich von etwa 6350 Å bis weit ins Rot erstrecken; bei Erregung mit weißem Licht treten dieselben Banden als Fluoreszenz in der Emission auf; ob sie sich auch, in Analogie mit den Verhältnissen beim Na nach langen Wellen zu über das erste Hauptseriendublett (7665—7699 Å) hinaus ausdehnen, scheint nicht festgestellt; ebensowenig wurde bis jetzt eine Erregung mit monochromatischem Licht untersucht. <sup>(254)</sup> <sup>(40)</sup> Ungefähr das gleiche gilt für Rubidium, dessen Absorptions- und Fluoreszenzbanden zwischen 6400 Å und 7050 Å festgestellt wurden, im Rot aber sicher viel weiter reichen. <sup>(32)</sup> Nach Du noyer allerdings soll es hier nicht gelingen, die Banden in Linien aufzulösen. Dagegen macht er die im Zusammenhang mit dem auf S. 41 Gesagten interessante Mitteilung, daß bei Temperaturerhöhung das gesamte Aussehen des Emissionsspektrums sich total verändert: während unter 300° eine helle Bande im Rot bei weitem vorherrscht und daneben eine Bande im Orange und eine weitere im Grün kaum zu beobachten ist, gibt bei 400° die nun sehr intensive Bande im Orange der Fluoreszenzfarbe im wesentlichen ihren Charakter, während die Bande im Rot — hauptsächlich wohl durch Selbstabsorption — stark geschwächt ist. Am Caesiumdampf endlich gelingt es trotz seiner intensiven Absorption vom Orange bis ins Ultrarot nicht, eine merkliche Fluoreszenz hervorzurufen; merkwürdigerweise ist bekanntlich auch am festen metallischen Caesium im Gegensatz zu allen anderen Alkalimetallen kein selektiver und nur ein relativ sehr geringer normaler Photoeffekt zu erregen. Schließlich muß noch erwähnt werden, daß im Gegensatz zum Natriumdampf Kalium und Rubidium auch nach sorgfältiger Reinigung nicht einfache Linienresonanz, sondern stets die komplizierte Bandenfluoreszenz bei

Erregung mit weißem Licht aufweisen. Falls man also nicht annehmen will, daß in diesen Fällen auch bei wiederholtem Umdestillieren im Vakuum noch merkliche Verunreinigungen zurückbleiben, so müßten die Bandenspektren vermutlich sehr labilen zweiatomigen Molekülen der Alkalimetalle selbst zugeschrieben werden. Im übrigen ist auch für das Natrium eine derartige Hypothese nicht unbedingt von der Hand zu weisen; auf die Rolle, die doch dann die fremden Gaszumischungen spielen müßten, soll bei anderer Gelegenheit nochmals zurückgekommen werden. (41)

#### IV. Die Bandenfluoreszenz von Dämpfen und Gasen.

Die Trennung zwischen den im vorigen Kapitel besprochenen Erscheinungen und den jetzt zu behandelnden mag etwas äußerlich, rein phänomenologisch anmuten, der Gegensatz mag teilweise auch nur auf einer noch unzureichenden Kenntnis der wahren Verhältnisse beruhen — immerhin scheinen bei dem heutigen Stande des Wissens die hier unter der Bezeichnung Bandenfluoreszenz zusammengefaßten Phänomene nicht ohne weiteres als mit den Resonanzspektren wesentlich gleichartig anzusehen zu sein. Die charakteristischen Unterscheidungsmerkmale bestehen im folgenden: einerseits ist nicht das Aussehen des Emissionsspektrums grundsätzlich bedingt durch die Frequenz des erregenden Lichtes, so daß bei geringer Variation der letzteren auch jenes durchaus verändert würde. Sondern Bestrahlung mit jeder Wellenlänge eines unter Umständen ziemlich breiten, häufig nur nach der langwelligen Seite zu begrenzten Spektralgebietes ruft in dem Dampf immer dieselbe Fluoreszenzemission hervor. Dies wäre also etwa analog dem Falle der Joddampfresonanzstrahlung bei Anwesenheit von viel Helium, infolge deren auch bei monochromatischer Erregung immer das vollständige Bandenspektrum in der Emission auftritt. Andererseits aber gehören die erregenden Wellenlängen nicht auch dem Fluoreszenzspektrum mit an, oder zum mindesten, das Fluoreszenzspektrum erstreckt sich über weite Spektralbereiche, innerhalb deren das Licht nicht imstande ist, seinerseits die Fluoreszenz hervorzurufen; Erregungsverteilung und Fluoreszenzspektrum fallen in keiner Weise zu-

sammen, was ja für jede Resonanzstrahlung das hauptsächlichste Charakteristikum war.

Es kann sich also bei der Emission hier bereits nicht mehr im wesentlichen um die Umkehrung des Erregungsvorganges handeln, um ein Durchlaufen derselben Energiesprünge in entgegengesetzter Richtung. Vielmehr dürften im allgemeinen die Emissionsfrequenzen jetzt nicht mehr dem unerregten Atom bzw. Molekül zugehören und so auch in deren Absorptionsspektrum nicht vorkommen (d. h., die ihnen entsprechenden Elektronenendbahnen sind nicht die Bahnen der Elektronen im Normalzustand des Atoms, von denen aus die Absorptionsprozesse ihren Ausgang nehmen). Sondern durch die Absorption der primären Strahlung muß das Molekül in einen neuen „erregten Zustand“ übergeführt werden, wobei vollständige Ionisierung oder sogar eine vorübergehende Bildung von komplexen Molekülen aus den erregten, chemisch ganz anders reagierenden Ausgangsmolekülen nicht ausgeschlossen sein mögen, und diesen Zwischengebilden muß dann die Fluoreszenz zugeschrieben werden.

Es sei jedoch nochmals ausdrücklich betont, daß die in diesem Kapitel zusammengestellten Fälle teilweise ganz verschiedenartig sein mögen, und daß eben nur vorläufig unsere Kenntnis im einzelnen nicht ausreicht, um sie richtig einzuordnen — einige werden sich vielleicht noch bei genauerer Untersuchung als eine Art von Resonanzstrahlung herausstellen.

Sehr bezeichnend für das eben Ausgeführte ist die Tatsache, daß der Hg-Dampf neben seiner Linienresonanz auch ein Bandenfluoreszenzspektrum auszusenden vermag<sup>1)</sup>. Der unerregte kalte Quecksilberdampf darf sicher als einatomig angenommen werden, und als solchem dürften wir ihm zunächst eine Bandenemission überhaupt nicht zuschreiben. Darüber könnte die bereits erwähnte Hypothese hinweghelfen, daß die durch Lichtabsorption erregten Hg-Atome zu Molekülverbänden zusammentreten. Eine solche

<sup>1)</sup> Dieses Bandenspektrum des Hg, das in der Fluoreszenz und ebenso auch bei elektrischen Entladungen zu beobachten ist, darf nicht verwechselt werden mit einem wiederholt untersuchten äußerst linienreichen kannelierten Bandensystem, das unter entsprechenden Versuchsbedingungen ebenfalls bei elektrischen Entladungen im Hg-Dampf auftritt und früher demgemäß auch diesem zugesprochen wurde, vermutlich aber einer Stickstoffverbindung des Quecksilbers angehört. Vgl. hierüber E. H u l t h é n. Z. f. Psy. Bd. 2, S. 284, 1922.

durch die Erregung verursachte chemische Aktivierung und die daraus resultierende Möglichkeit einer Bildung von Komplexmolekülen nimmt z. B. J. Franck für das im Normalzustande vollkommen inerte He an. Zur Erregung der Bandenfluoreszenz des Hg dienen aber nicht nur die bekannten Frequenzen des normalen Hg-Dampfabsorptionsspektrums, sondern Licht jeder Wellenlänge unterhalb  $2500 \text{ \AA}$  — so die verschiedenen Linien des Cd-, Al- oder Zn-Funkens. In der Tat besitzt der Hg-Dampf im kurzwelligen Ultraviolett ein Absorptionsbandengebiet, das bei hinreichender Dampfdichte sich bis oberhalb  $2540 \text{ \AA}$  ausdehnt, bei niedrigem Druck aber in drei Banden zerfällt, von denen die eine sich auf der langwelligen Seite an die Resonanzlinie  $2536,7$  anschließt, die zweite die Linie  $1849$  symmetrisch umgibt, während die dritte in dem Gebiet von  $2346$  bis  $2100 \text{ \AA}$  sich ausdehnt. Die beiden ersten, die Resonanzlinien begleitenden Banden lassen keinerlei Struktur erkennen. <sup>(202)</sup> <sup>(288)</sup> Da sie, was allerdings nur für die Bande bei  $2540 \text{ \AA}$  direkt nachgewiesen, an Intensität sehr stark abnehmen, wenn man den bei  $200^\circ$  gesättigten Hg-Dampf auf über  $1000^\circ$  erhitzt, so ist man wiederum berechtigt, anzunehmen, daß sie Molekülen zugehören, vermutlich  $\text{Hg}_2$ -Molekülen, die also, wenn schon in äußerst geringer Konzentration, auch im unerregten Hg-Dampf stets enthalten sein müssen und nur bei hoher Temperatur infolge von Dissoziation ganz verschwinden. <sup>(274)</sup>

Das Bandenfluoreszenzspektrum des Hg-Dampfes reicht vom Rot bis weit ins Ultraviolett, für das Auge erscheint es als ein weißliches Grün. Selbst mit einem stark auflösenden Gitter gelingt es nicht, eine Andeutung von Linienstruktur in dem ganz kontinuierlichen Band nachzuweisen, dagegen besitzt es ein ausgesprochenes Intensitätsminimum in der Gegend von  $3600 \text{ \AA}$ . In schwächer exponierten Spektrogrammen treten deutlich zwei Teilbanden mit Maximis bei  $3300$  und  $4850 \text{ \AA}$  hervor, von denen sich die eine von der Hg-Linie  $3131 \text{ \AA}$ , die andere von der Hg-Linie  $4358 \text{ \AA}$  nach längeren Wellen hin erstreckt, die sich also gegenüber diesen von der durch  $2 p_2$  charakterisierten ersten „erregten Bahn“ ausgehenden Linien ( $2 p_2 - 3 d''$  und  $2 p_2 - 2 s$  auf Abb. 3, S. 30) ganz analog verhalten wie die oben beschriebenen Absorptionsbanden gegenüber den von der Grundbahn  $1 S$  ausgehenden Resonanzlinien. <sup>(171)</sup> Auch die Bande bei  $2540 \text{ \AA}$  tritt in der Fluoreszenz wieder auf, während das gleiche für die Bande

bei 1849 Å noch nicht beobachtet worden zu sein scheint. Zwei weitere Fluoreszenzteilbanden in der Gegend von 5500 und 2650 Å sind auf den publizierten Photogrammen zu schlecht zu erkennen, um sie mit Sicherheit einordnen zu können. Bei Überhitzung des Dampfes verschwindet auch die Bandenfluoreszenz vollständig, ebenso bei Anwesenheit von atmosphärischer Luft von höherem Druck. Geringe Beimischungen fremder Gase hingegen begünstigen unter Umständen das Auftreten des Leuchtens, worauf im folgenden Kapitel noch zurückzukommen sein wird.

Alle diese Tatsachen lassen sich in zwangloser Weise durch die Anwesenheit zweiatomiger Moleküle im Hg-Dampf verstehen: Die Bindung dieser Moleküle ist eine sehr schwache — Franck und Grotrian schätzen die Dissoziationsarbeit auf nur etwa 1 kg-Calorie — und so sind gerade wie im Fall der auf S. 56 besprochenen Na-Banden die Elektronenbahnsprünge im Molekül noch nahezu die gleichen wie im Atom. Die nur durch die hinzukommenden Kernschwingungs- und Rotationsenergiesprünge auseinandergezogenen Molekülbanden schließen sich unmittelbar an die Serienlinien der Atome an. Ob dabei die Lage der beiden Teilbanden oberhalb 3131 und 4358 Å mit diesen beiden Hg-Linien wirklich genetisch zusammenhängt, ist natürlich noch sehr unsicher; wenn es zutrifft, so hätte man hier Molekülbanden, die Elektronenübergängen von einem höheren Energieniveau auf die zweiquantige Bahn ( $2p_2$ ) entsprechen, und die also, was wieder mit dem experimentellen Befund übereinstimmt, im Absorptionsspektrum des normalen Dampfes nicht vorkommen können<sup>1)</sup>.

Aus der Erregungsverteilung läßt sich über diese Fragen kein sicherer Aufschluß gewinnen, obwohl zwischen der Wellenlänge des erregenden Lichtes und der spektralen Energieverteilung in der Fluoreszenz ein deutlicher Zusammenhang besteht. Wenn in der Primärstrahlung nur Wellenlängen  $< 1900$  Å enthalten sind, erscheint in der Emission bei weitem vorherrschend die Bande bei 4850 Å; sind in erregendem Licht Linien oberhalb 2000 Å

---

<sup>1)</sup> Bei Erregung der Hg-Dampffluoreszenz mit Röntgenstrahlen (vgl. Anm. auf S. 30) treten ebenso wie die Linien 3131 und 4358 auch die ihnen anscheinend zugehörigen Banden mit den Maximis bei 3300 und 4850 auf, während ebenso wie die Resonanzlinie 2536,7 auch die Bande bei 2540 ganz fehlt.

enthalten, so sind die Banden bei 4850 und bei 3300 Å (in ihrer photographischen Wirkung!) etwa gleich intensiv; und nur bei Erregung mit Licht der Bande 2540 tritt neben den beiden langwelligen auch diese Bande selbst in der sekundären Emission hervor (<sup>289</sup>). Derartige Erregung ist natürlich nicht nur mit Linien etwa des Zn- oder Al-Funkens möglich, sondern auch mit der stark verbreiterten Linie 2537 Å einer heißen Hg-Bogenlampe, die sich mit der spektral dicht benachbarten Absorptionsbande überdeckt. Man könnte daher im Zweifel sein, ob wirklich auch durch die eng begrenzte eigentliche Resonanzlinie die sichtbare Fluoreszenz hervorgerufen werden kann, wenn nicht bei Erregung mit dem Hg-Bogen die Hauptintensität der Bandenfluoreszenz sich gleichzeitig mit der Resonanzemission bei Steigerung der Dampfdichte auf eine ganz dünne Oberflächenschicht — analog der Oberflächenresonanz — zusammenzöge, während nur ein geringer Teil des Leuchtens, offenbar von den äußeren Partien der Linie herrührend, die keine merkliche Resonanz erregen, tiefer in das Rohr eindringt. (<sup>171</sup>) Noch ein weiterer, indirekter Beweis läßt sich anführen: In einem mit Hg-Dampf gefüllten Rohr, in dem die Atome nicht durch Lichtabsorption, sondern durch Elektronenstoß erregt werden, tritt bei Erreichung der Resonanzspannung gleichzeitig mit der Resonanzlinie auch die Bandenlumineszenz auf. D. h., sobald erregte Atome im Dampf erzeugt werden, sind auch erregte Moleküle vorhanden, die offenbar aus jenen entstehen. Denn daß schon vorhandene Moleküle — deren Anregungsspannung ja allerdings derjenigen der Atome sehr nahe liegen müßte — durch Elektronenstoß in so großer Zahl erregt werden sollten, um eine beobachtbare Lichtemission zu verursachen, ist bei ihrer immer verschwindend kleinen Konzentration zum mindesten sehr unwahrscheinlich. (<sup>276</sup>) Man sieht, daß unter diesen Voraussetzungen der Vorgang wesentlich verschieden wäre, je nachdem die Bandenfluoreszenz durch Lichtabsorption in den Hg<sub>2</sub>-Molekülbanden oder in den Hg-Atomlinien erregt wurde. Auch auf diese Frage soll im folgenden Kapitel noch näher eingegangen werden.

Umgekehrt tritt bei Erregung mit Licht von etwa 1850 Å (Linien des Zn- oder Al-Funkens) neben der Bandenfluoreszenz in der Emission die Resonanzlinie 2536,7 auf, und zwar ebenso wie im Absorptionsspektrum des kalten Dampfes mit einem

schwachen Begleiter bei 2539,3<sup>1)</sup>). Dies scheint ganz analog der auf S. 52 beschriebenen Emission der *D*-Linien bei Erregung des Na-Dampfes mit blaugrünem Licht, und dürfte auch in der dort angegebenen Weise zu erklären sein. Die Resonanzstrahlung, auch wenn sie auf diese Weise erregt wird, verschwindet schnell mit wachsender Dichte des leuchtenden Hg-Dampfes; die Bandenemission nimmt zunächst noch beträchtlich zu und erreicht ihr Maximum erst bei einem Druck, bei dem von der Resonanzstrahlung keine Spur mehr zu erkennen ist. Dies Verhalten erklärt sich ohne Schwierigkeit, wenn man bedenkt, daß die Resonanzlinie im Dampfe hohen Druckes immer wieder reabsorbiert werden muß, und daß andererseits bei großer Dampfdichte die Wahrscheinlichkeit einer Molekülbildung durch Verbindung eines erregten Atoms mit einem anderen Hg-Atom immer größer wird.

Nicht behandelt wurde im vorangehenden die von Steubing entdeckte Bande zwischen 2346 und 2100, deren Existenz früher von Wood bestritten wurde, neuerdings auch von ihm unter etwas irreführenden Prioritätsansprüchen zugegeben wird<sup>2)</sup>). Sie schließt sich nämlich nach kürzeren Wellen zu an eine Gruppe von Linien bei 2346 Å an, die überraschenderweise gleichfalls im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des kalten Hg-Dampfes beobachtet werden: unter den Serienlinien des Hg wird nur eine angeführt,

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich ist diese „Linie“ nichts anderes als die ziemlich scharfe kurzwellige Kante der Bande bei 2540, die bei niedrigem Dampfdruck sehr schmal wird; daß es sich dabei um eine wirkliche Serienlinie handelt — in Betracht käme nur 2539,0, nach Paschen:  $p_1-12 d$  — ist ganz ausgeschlossen.

<sup>2)</sup> Wood spricht (<sup>288</sup>) von der von ihm neuentdeckten Bande, während von der im gleichen Spektralgebiet von Steubing aufgefundenen „kannelierten“ Bande keine Spur zu sehen sei. Aber auch Steubing hat nicht von einer derartigen Struktur seiner Bande gesprochen, sie kann nur dem flüchtigen Betrachten der veröffentlichten Photogramme dadurch vorgetäuscht werden, daß als Hintergrund bei den Absorptionenaufnahmen ein nicht streng kontinuierliches Spektrum, nämlich das Licht eines Funkens zwischen Wo-Fe-Elektroden diene. Zu meinem Bedauern habe ich in der ersten Auflage dieses Buches mich durch Woods Autorität verführen lassen, die Zuverlässigkeit der Steubingschen Angaben anzuzweifeln. Dagegen muß ich mein Bedenken gegen das weitere Steubingsche Resultat, daß der Hg-Dampf durch Licht von Wellenlängen größer als 2000 Å ionisiert werden könnte, aufrechterhalten. Denn der vielfach gemessenen Ionisierungsspannung von 10,4 Volt entspricht die Wellenlänge 1188 Å an obere Grenze für die lichtelektrische Ionisierung des Hg-Dampfes.

die ungefähr die genannte Wellenlänge besitzt, nämlich 2340,6, nach der Paschenschen Nomenklatur durch  $2 p_2 - 7 s$  gekennzeichnet; sie ist natürlich durch nichts von den anderen Gliedern der gleichen Serie (sog. 2. Nebenserie) ausgezeichnet, besitzt aber wegen ihrer hohen Laufzahl 7 relativ die kleinste Energie, so daß es ganz ausgeschlossen erscheint, es könnte sich um diese Linie handeln. Was nun die Fluorescenzbande angeht, die sich 2346 Å nach kürzeren Wellenlängen hier anschließt, so tritt sie nur auf bei Erregung mit Licht, das dem kurzwelligen Ende ihres eigenen Spektralbereiches angehört, etwa von 2000—2150 Å, und zwar rückt innerhalb der Emissionsbande das Intensitätsmaximum desto mehr nach dem langwelligen Ende, je kürzere Wellen die erregende Strahlung enthält; daneben tritt immer die Fluorescenz in den Banden bei 3300 und 4850 hervor. Die letztgenannten Banden werden endlich ausschließlich emittiert, wenn der Hg-Dampf mit Licht erregt wird, dessen Frequenz mit derjenigen der Liniengruppe bei 2346 Å zusammenfällt. Die so hervortretende enge Koppelung zwischen den von uns dem Hg<sub>2</sub>-Molekül zugeschriebenen Banden und der Liniengruppe bei 2346 macht eine Hypothese unwahrscheinlich, die sich sonst wohl auch aufdrängen könnte — als gehörte nämlich diese Liniengruppe mitsamt ihrer Bande nicht dem Hg selbst an, sondern ähnlich wie die in Anmerkung 1), S. 59, erwähnten Banden irgendeiner noch unerforschten Hg-Verbindung. Gerade das Vorhandensein einzelner scharfer Linien ist hier besonders schwer zu deuten. Die ganzen übrigen Banden zeigen ja nicht die geringste Struktur, und das läßt sich unter der Voraussetzung, daß sie wirklich einem Hg<sub>2</sub>-Molekül angehören, durch das große Trägheitsmoment  $J$  erklären, das die Moleküle wegen des hohen Quecksilberatomgewichtes besitzen müssen. Denn, wie aus der Anmerkung 1), S. 38, ersichtlich, ist der Abstand zwischen den aus der Molekülrotation resultierenden Einzellinien der Banden dem Werte von  $J$  umgekehrt proportional.

Auch die zweite Resonanzlinie des dem Hg chemisch sowie optisch nahestehenden Cd bei 2288 (vgl. Tab. 1, S. 31) ist im Absorptionsspektrum des Dampfes von einer Bande begleitet, deren Ursprung wir nun wohl analog Cd<sub>2</sub>-Molekülen zuschreiben müssen. Durch Licht der Wellenlänge 2288 läßt sich — während die Emission der Resonanzlinie selbst bisher noch nicht beobachtet worden ist — ein Teil dieser Bande, von der Erregungslinie sich

nach größeren Wellenlängen bis etwa 2305 Å erstreckend, zur Fluoreszenz erregen. Im Gegensatz zu den Hg-Banden besitzt diese Cd-Bande schon eine deutliche Struktur; es müßten demnach die Cd<sub>2</sub>-Moleküle ein wesentlich kleineres Trägheitsmoment besitzen als die Hg<sub>2</sub>-Moleküle, was durch das bedeutend niedrigere Atomgewicht des Cd verständlich ist. <sup>(285)</sup>

Beim Joddampf läßt sich — freilich etwas anders als beim Hg — in seinem ultravioletten Fluoreszenzspektrum sehr charakteristisch der Unterschied gegenüber dem früher besprochenen Resonanzspektrum verfolgen. Bei niedrigem Druck des Joddampfes sind wieder bei geeigneter erregender Strahlung beide Emissionsarten nebeneinander zu erkennen — falls nämlich das primäre Licht sowohl die für die Erregung der Resonanzstrahlung nötigen langen Wellen als auch solche des äußersten Ultraviolett enthält. Denn obwohl das ultraviolette Bandenspektrum mit seinen Ausläufern bis ins Blauviolett hineinreicht, kann es doch in allen seinen Teilen nur durch Licht hervorgerufen werden, dessen Wellenlängen unterhalb 2300 Å liegen. Bei Einschaltung eines Glycerinfilters in den Gang der erregenden Strahlen verschwinden sämtliche, auch die langwelligeren Banden dieser ultravioletten Fluoreszenz. Andererseits bleibt das Spektrum immer dasselbe, gleichviel, welches die Wellenlänge des erregenden Lichtes ist, wenn sie nur dem richtigen Spektralgebiet angehört — am vorteilhaftesten unterhalb 2000 Å: das Resultat wird bei Verwendung eines Hg-Bogens, eines Al- oder Zn-Funkens nicht wesentlich geändert. Das Spektrum besteht aus etwa 80 engen Banden, die zwischen 4600 und 2100 Å in nicht ganz regelmäßigen Abständen aufeinanderfolgen. Im kurzwelligsten Teil betragen die Abstände von einem Bandenzentrum zum nächsten ziemlich konstant ca. 20 Å (in Wellenzahl ca. 40), die Bandenbreite etwa 10 Å. Mehr gegen das Sichtbare zu werden die Banden schmaler, ihre Ordnung unübersichtlicher; besonders charakteristisch erscheint eine Gruppe von sieben regelmäßig distanzierter sehr scharfen Banden zwischen 3315 und 3175 Å. <sup>(131)</sup> <sup>(132)</sup>

Wiederum finden wir hier im Gegensatz zum Resonanzspektrum, das nur in einem relativ engen Druckintervall beobachtbar war, eine sehr große Unabhängigkeit der Bandenfluoreszenz von Druck und Temperatur: selbst bei Erhitzung auf ca. 1000° ist

sie noch immer merklich unverändert, wobei allerdings nicht angegeben wird, ob bei den betreffenden Versuchen für Sättigung gesorgt war, bzw. um welche Dampfdichte es sich handelt. Einwandfrei festgestellt ist jedenfalls, daß, während bei Zimmertemperatur beide Effekte nebeneinander bestehen, bei den hohen Temperaturen der eine ganz verschwindet und nur der andere erhalten bleibt. Auch dies scheint dafür zu sprechen, daß die Emissionsfrequenzen der ultravioletten Fluoreszenz in der Absorption des unerregten Joddampfes keine Rolle spielen, da sonst bei hoher Dampfdichte schon durch Selbstabsorption die Leuchtintensität herabgesetzt werden müßte.

Bei Erregung mit Funkenlicht von möglicherweise noch bedeutend kleinerer Wellenlänge ( $< 1500 \text{ \AA}$  ?) findet Wood eine isolierte relativ schmale Bande, die sich von 3379,7 bis 3435,3, also in einem Gebiet, über das sich auch die allgemeine ultraviolette Fluoreszenz erstreckt, das in dieser aber keineswegs ausgezeichnet ist. Was diese neue Bande aber vor allem auszeichnet, ist, daß sie aus (mindestens) zwölf sehr scharfen und kräftigen Linien besteht, was um so auffälliger ist, als die Beobachtungen nicht im Vakuum, sondern in einer Atmosphäre von nicht einmal besonders gereinigtem  $\text{N}_2$  angestellt wurden. Gleichzeitig ist eine allerdings wenig intensive sichtbare blaugrüne Emission zu erkennen. Anwesenheit von Sauerstoff zerstört auch hier wieder die Leuchtfähigkeit, immerhin aber ist diese Fluoreszenz gegen äußere Störungen offenbar viel weniger empfindlich als die Resonanzstrahlung. <sup>(137)</sup>

Teile des ultravioletten Jodfluoreszenzspektrums können auch in den Dämpfen von Hg-Jodid und Jodoform bei Temperaturen über  $300^\circ$  unter den für das Jod selbst beschriebenen Erregungsbedingungen erhalten werden. Und zwar treten in beiden Dämpfen jene sieben charakteristischen Banden zwischen 3315 und  $3175 \text{ \AA}$  auf; doch handelt es sich dabei nicht einfach um die Fluoreszenz von durch die hohe Temperatur aus der Verbindung frei werdendem Jod. Denn das Hg-Jodid zum mindesten zeigt außerdem noch eine ganze Reihe feiner, linienartiger Banden (so z. B. fünf zwischen 4360 und  $3600 \text{ \AA}$ ), die in reinem Jod nicht vorkommen. Kaliumjodid endlich gibt ein gänzlich verschiedenes Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit kurzwelligem, ultraviolettem Licht; zwei unregelmäßige Bandengruppen, die eine von 4047 bis  $3340 \text{ \AA}$ , die andere von 3075 bis  $2940 \text{ \AA}$ . <sup>(132)</sup>

Eine weitere Serie von Elementen, deren Dämpfe zur Bandenfluoreszenz erregt werden können, bietet die sechste Vertikalreihe des periodischen Systems: Schwefel, Selen und Tellur. Ihre Spektren zeigen untereinander eine unverkennbare Verwandtschaft; sie bestehen aus einer großen Zahl dicht aufeinanderfolgender Banden, die sich ihrerseits aus häufig noch nicht ganz auflösbaren Linien zusammensetzen — also im Aussehen zunächst stark an die „kannelierten“ Resonanzbanden des Joddampfes erinnernd. Aber die Erregungsbedingungen sind hier andere als dort. Jetzt nämlich schließt sich die Erregungsverteilung jeweils nach kurzen Wellen zu an das Emissionsspektrum an, so daß beide sich wohl noch mehr oder weniger überschneiden, aber gerade die am stärksten erregend wirkenden Wellenlängen nicht auch in der Emission wieder auftreten; dies wird deutlich durch die Tabelle 6 erläutert.

Steubing, der diese Fluoreszenz aufgefunden hat, ist zwar der Meinung, daß ihre Erregung mit monochromatischem Licht nicht möglich sei — und in der Tat gelingt sie ihm nicht mit dem Quecksilberbogen —, sondern daß das Spektrum des primären Lichtes annähernd das ganze kontinuierliche Erregungsgebiet be-

Tabelle 6.

	Absorptionsbanden	Erregungsverteilung	Fluoreszenzemission
Schwefel	2500—3000	2400—3200	2900—4500
Selen	3600—4021	3000—ca 4500	ultraviolett bis rot Maximum im Blau
Tellur	4000— ?	ca. 4000—5000	blau bis rot Maximum im Blaugrün.

decken muß, wie etwa der Kohlenbogen oder beim Schwefel vorteilhafter der Eisenbogen, um überhaupt merkliche Intensität in der Emission zu erhalten. Doch sprechen folgende Tatsachen gegen eine derartige Annahme: nicht nur die Helligkeit, sondern auch die Farbe der Fluoreszenz des Schwefels sowohl als des Tellurs wird als verschieden angegeben, je nach der Natur der primären Lichtquelle; d. h. daß doch wohl je nach den in der erregenden Strahlung enthaltenen Wellenlängen die Banden der Fluoreszenz in ungleicher Weise hervorgerufen werden, und daß vermutlich in jedem Fall bei hinreichender Dispersion die Fluoreszenzspektren einen anderen Aufbau zeigen. Ferner wird die sichtbare Fluoreszenz des Selens kaum merklich verändert, wenn in den Gang des von

einem Kohlenbogen herrührenden erregenden Lichtes eine dicke Glasplatte eingeschaltet wird, die für alle Wellenlängen  $< 3200 \text{ \AA}$  ganz undurchlässig ist. Dagegen treten bei Abwesen-

Tabelle 7.

Flu- ores- cenz- farbe	} Schwefel Tellur Selen	Eisenbogen	Ag-	Zn-	Messing-	Hg-	Kohle-Bogen	Fe-	Mg-
		blau	violettblau	blauviolett	hellblau	?	blauviolett	Al-Funke	Cd-Funke
		blauviolett					blaugrün	nicht zu beobachten	
		„					himmelblau		

heit dieser Glasplatte, vor allem aber bei Erregung mit einem Fe-Bogen in der Emission des Selendampfes neue ultraviolette Banden bis hinunter zu etwa  $3000 \mu\mu$  auf, die ihren Ursprung offenbar einer Absorption im kurzwelligeren, bisher noch unerforschten Teile des Absorptionsspektrums verdanken.

Es besteht demnach eine deutliche Abhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von der spektralen Energieverteilung in der Primärstrahlung. Erst weitere Untersuchungen mit monochromatischer Erregung müssen darüber Aufklärung bringen, ob es sich hier nicht um Erscheinungen handelt, die den Resonanzspektren des Joddampfes sehr ähnlich sind. Dagegen scheint es nicht zulässig, eine solche Deutung bereits darum für erwiesen zu halten, weil von den ca. 150 schmalen Banden, die im Fluoreszenzspektrum des Schwefeldampfes bei Erregung mit dem Fe-Bogen gemessen wurden, etwa 20 mit schwächeren Eisenlinien koindizieren — vielmehr muß dies Zusammentreffen vorläufig als ein zufälliges gelten. Denn diese Linien treten im Absorptionsspektrum des Schwefeldampfes nicht hervor, es gelingt nicht, durch sie selbst irgendeine Art von Resonanzstrahlung hervorzurufen (indem sie überhaupt gar nicht dem Erregungsgebiet angehören), und endlich fehlt bisher auch noch der Beweis, daß sie nicht gerade ebenso vorhanden sind, wenn statt des Eisenbogens eine andere primäre Lichtquelle verwandt wird. Von größerem Interesse in dieser Hinsicht dürfte es sein, daß beim Selen- und Tellurdampf einige Absorptionsbanden mit Fluoreszenzbanden zusammenzufallen scheinen und also „umkehrbar“ sind.

Verunreinigung durch fremde Gase beeinträchtigt die Fluoreszenzfähigkeit sehr stark, geringe Spuren von Luft, ebenso von Schwefelwasserstoff bzw. Selenwasserstoff vernichten sie im Schwefel- und Selendampf vollkommen, während der Tellurdampf sich etwas weniger empfindlich erweist. Aber auch der eigene

Dampfdruck ist von maßgebender Bedeutung, und zwar sowohl in seiner Abhängigkeit von der Temperatur als von der Dichte. Vor allem der sehr elektronegative Schwefeldampf ist nur in stark überhitztem Zustande zur Fluoreszenz zu erregen, anfangend bei Temperaturen von  $250^\circ$  und mit einem Optimum bei ca.  $500^\circ$ ; unter diesen Bedingungen ist der Dampf, der bei höheren Drucken und tieferen Temperaturen bis zu achttomigen Molekülen enthält, fast ganz zu  $S_2$ -Molekülen dissoziiert, und diesen allein mag also die sichtbare Lumineszenz zugehören. Tatsächlich treten auch unter anderen Versuchsbedingungen im Absorptionsspektrum des Schwefeldampfes ganz andere Banden hervor, sowohl an der Grenze des Violett (4300 bis 3700 Å), als im äußersten Ultraviolett (unter 2500 Å), die wohl den komplexeren Molekülen zugeschrieben werden müssen. Oberhalb  $600^\circ$  fällt bei konstant gehaltener geringer Dichte die Fluoreszenzhelligkeit des Schwefeldampfes wieder ab, wohl weil sich nun die  $S_2$ -Moleküle in S-Atome zu dissoziieren beginnen. Beim Selen sind die Verhältnisse durchaus analog, nur liegt hier das Optimum der Helligkeit oberhalb  $600^\circ$ ; steigert man bei dieser Temperatur die Dichte des (überhitzten) Dampfes von ihrem günstigsten Wert auf das Fünffache, so verschwindet dabei die Fluoreszenz allmählich ganz — auch hier wohl hauptsächlich wieder infolge der Bildung von Komplexmolekülen. Beim Tellur endlich liegt die optimale Temperatur noch höher, sicher oberhalb  $650^\circ$  doch ist hier der Einfluß von Druck und Dichte bei weitem nicht so hervortretend als beim Schwefel und auch noch beim Selen. <sup>(36)</sup> <sup>(37)</sup>

Die Dämpfe von Arsen und Phosphor zeigen bei äußerst geringer Dichte und hoher Temperatur, wenn sie mit dem Licht des Eisenbogens erregt werden, ebenfalls sichtbare Fluoreszenz; nähere Angaben hierüber fehlen noch. <sup>(37)</sup>

Die spektrale Lage der Anregungsgebiete sowohl als der Emissionsspektren rückt mit abnehmendem Atomgewicht innerhalb der 6. Vertikalreihe des periodischen Systems nach kleineren Wellenlängen zu (vgl. Tabelle 6), und diesem Schema ordnet sich nach Steubing auch noch der Sauerstoff ein, der als erstes Element in dieser Reihe über dem Schwefel steht, und dessen Fluoreszenzbanden im äußersten Ultraviolett, unterhalb 2000 Å, liegen.  $O_2$  zeigt in seinem Absorptionsspektrum in der Gegend von 1890 bis 1850 Å eine Anzahl diskreter Banden, während unterhalb

1850 Å ein Gebiet fast vollkommener Undurchlässigkeit sich anschließt. Bei elektrischer Erregung erscheinen in der Emission zwischen 1919 und 1830 Å fünf Banden, deren jede etwas über 10 Å breit ist. Die nämlichen Banden lassen sich durch Bestrahlung mit sehr kurzwelligem Licht in atmosphärischer Luft als Fluoreszenz hervorrufen, und zwar ist unter diesen Umständen auch ihre Struktur deutlich zu verfolgen: sie bestehen aus je 11 feinen Teilbanden, die nicht ganz regelmäßig gruppiert sind und deren Breite zwischen 0,2 und 2 Å variiert. Die Intensität nimmt innerhalb jeder Bande im wesentlichen in der Richtung nach größeren Wellenlängen zu ab, ebenso wie sie auch beim Übergange von einer Bande zur anderen im gleichen Sinne sinkt. Ob in Wahrheit das Spektrum sich noch weiter nach dem Ultraviolett zu fortsetzt, konnte bislang wegen der allzu großen Absorbierbarkeit der Strahlen nicht festgestellt werden.

Tabelle 8.

Fluoreszenzbanden von O<sub>2</sub> nach Steubing.

	I	II	III	IV	V
$\lambda$	1831,2—1845,5	1848,0—1863,5	1864,0—1881,3	1882,0—1899,4	1900,0—1919,2

## Struktur von Bande II.

$\lambda$	1848,0	1848,7	1849,4	1850,6	1851,9	1853,3	1855,2	1856,8	1858,9	1861,5	1863,3
Intensität	37	42	47	47	44	42	41	39	37	36	34
Breite in Å	—	—	0,2	0,7	0,9	1,0	1,5	1,5	1,4	1,6	1,0

Die sämtlichen Banden werden durch das Licht des Hg-Bogens erregt, in dessen Spektrum wohl allein die sehr intensive Linie 1849 in Betracht kommt; noch kurzwelligere Linien, auch wenn sie vom Bogen ausgesandt werden, dürften durch das Quarzglas der Lampe quantitativ absorbiert werden. Ist dem so, dann müßte die Bande I der Tabelle als von „negativer Ordnung“ bezeichnet werden. Das Fluoreszenzspektrum des O<sub>2</sub> wird in genau derselben Weise durch den Aluminiumfunken hervorgerufen, der in der Nähe von 1850 ein sehr intensives Triplett und noch unterhalb 1850 einige kräftige Linien in seinem Spektrum aufweist. Auch hier also zunächst wieder Unabhängigkeit des Emissionsspektrums von der genauen Wellenlänge des erregenden Lichtes. Ein gewisser Einfluß der letzteren ist aber auch hier wieder nicht ganz zu übersehen: wenn durch starke Belastung der als Primärlichtquelle verwandten Hg-Lampe Selbstumkehr der erregenden

Linie 1849 verursacht wird, fängt der gerade bei dieser Linie beginnende Kopf der Bande II (vgl. Tabelle) an zu verschwinden, so daß deren Grenze, je heißer die Lampe, immer weiter nach größeren Wellen rückt; dasselbe scheint sich, allerdings weniger deutlich, auch bei den anderen Fluoreszenzbanden zu wiederholen. Bemerkenswert ist schließlich noch, daß diese Fluoreszenzbanden mit ihrer feinen Linienstruktur bei den hohen Partialdrucken des  $O_2$  in der Atmosphäre und ungestört durch die Anwesenheit des Stickstoffes auftreten, während in fast allen sonst bekannten Fällen hoher Druck vor allem elektronegativer Gase die Fluoreszenzfähigkeit vernichtet.

Auch die anderen Bestandteile der atmosphärischen Luft — Stickstoff und Wasserdampf — sollen durch eine sehr kurzwellige und daher stark absorbierbare Strahlung, die von Funken zwischen Al- oder Cu-Elektroden in Luft ausgeht, zu ultravioletter Bandenemission erregt werden, doch sind diese von Wood und einigen Mitarbeitern untersuchten Erscheinungen noch nicht ganz aufgeklärt; im allgemeinen diente zur Bestimmung der wirksamen Wellenlängen nur die Schwächung der Fluoreszenz beim Einschalten verschiedener Filter in den primären Strahl, nur in einem Falle (s. unten) wurde sie mit Hilfe eines Reflexionsgitters zu ca. 1300 Å gemessen. <sup>(251)</sup> <sup>(258)</sup>

Es handelt sich dabei zunächst um zwei dem Stickstoff zugeschriebene schmale Banden: 3536 und 3369 Å, die auch im Emissionsspektrum elektrisch erregten Stickstoffs bekannt sind; in gereinigtem Gas — bei Abwesenheit von Sauerstoff — erscheint daneben mit größerer Intensität als die beiden ersten eine langwelligere Bande 3778 sowie eine stets nur schwache Bande bei ca. 2300, deren Anregungsgebiet augenscheinlich bei etwas größeren Wellenlängen liegt als das der drei anderen; denn sie wird im Gegensatz zu jenen auch noch beobachtet, und zwar merklich ungeschwächt, wenn das Funkenlicht durch ein Quarzfenster in den Beobachtungsraum eintritt; dagegen wird auch sie durch Einschalten einer Glasplatte in den erregenden Strahl ganz ausgelöscht: möglicherweise kommt also hier für die Erregung Licht der eigenen Frequenz in Betracht. <sup>(136)</sup>

Hierzu treten bei Anwesenheit von Wasserdampf noch zwei weitere Banden, von denen die eine 2064 Å immer sehr lebhaft ist — für sie wurde die erregende Wellenlänge 1300 Å festgestellt

— während die andere bei 2811 nur in sehr feuchter Luft und auch dann wenig intensiv erscheint. Die beiden Banden gehören dem sog. Bandenspektrum des Wasserdampfes an, wie es z. B. in der Knallgasflamme zu beobachten ist. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß unter denselben Versuchsbedingungen auch Kohlensäure zur Emission einer Bandenfluoreszenz erregt werden kann — doch sind die hierüber vorliegenden Ergebnisse noch nicht ausreichend. (137)

An die eben besprochenen Erscheinungen würde sich ganz folgerichtig die Fluoreszenz der organischen Dämpfe anschließen lassen. Denn von dem primitiven Phänomen der reinen Resonanzstrahlung einfacher Atome ist über die Bandenfluoreszenz mehratomiger Moleküle hin der stetige Übergang geschaffen worden zu den Prozessen, wie sie an jenen höchst komplexen Kohlenwasserstoffmolekülen zu beobachten sind. So kann z. B. Anthracendampf durch Licht von Wellenlängen zwischen 4000 und 3000 Å zur Emission einer Fluoreszenzstrahlung erregt werden, die bei spektraler Zerlegung aus einer von 3650 bis 4700 sich erstreckenden Bande mit mehreren deutlichen Maximis besteht. Innerhalb der Erregungsverteilung, die sich gleichzeitig als ein Gebiet hoher Absorption erweist, vermag jede Wellenlänge in ganz gleicher Weise die Aussendung des gesamten und unveränderten Fluoreszenzspektrums hervorzurufen, gleichviel ob sie dem Überschneidungsbereich von Emissions- und Erregungsverteilung angehört oder nicht. Starke Erhöhung des Dampfdruckes vermindert die Leuchtfähigkeit, Beimischung elektronegativer Gase vernichtet sie ganz, während indifferente Gase nur geringe Schwächung zur Folge haben — dies alles in weitgehender Analogie mit der Bandenfluoreszenz anorganischer Dämpfe. (47) Andererseits aber ist für die organischen Verbindungen das Verhalten in flüssiger Lösung, im festen und im gasförmigen Zustand so eng verknüpft, daß es nützlicher erscheint, das ganze Gebiet in einem späteren Kapitel zusammenfassend zu behandeln.

## V. Leuchtdauer und Polarisation der Fluoreszenzstrahlung von Gasen und der Einfluß magnetischer Felder.

Nach der klassischen Theorie wird der durch ein quasielastisch gebundenes Elektron dargestellte Resonator, indem er auf irgendeine Weise, etwa durch Absorption von Strahlung seiner Eigenfrequenz, zum Schwingen gebracht wird, seinerseits Strahlung der gleichen Frequenz aussenden, solange der Schwingungsvorgang fort dauert. D. h. auch nach Aussetzen des Erregungsprozesses wird die Emission noch so lange anhalten, bis die Amplitude des Resonators infolge seiner Energieabgabe durch die Strahlung wieder unendlich klein geworden ist — falls nicht noch anderweitige Kräfte eine raschere Dämpfung verursachen. Nach Drude berechnet sich diese Abklingungszeit bei bloßer Strahlungsdämpfung für die Wellenlängen des sichtbaren Spektralgebietes von der Größenordnung  $10^{-8}$  Sek.; der Verlauf der Abklingungskurve ist exponentiell. Wenn wie bei der optischen Erregung von Resonanzstrahlung eine große Zahl von Resonatoren gleichzeitig in Schwingungszustand versetzt wird, so wird in diesen allen der Vorgang parallel ablaufen, der Abklingungsprozeß im ganzen Gasvolumen ist nur eine vielfache gleichzeitige Wiederholung des einzelnen Elementarprozesses.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei Zugrundelegung der Bohrschen Vorstellungsweise: jetzt absorbiert nicht mehr jeder Resonator eine allmählich wachsende Energiemenge, die dann als Strahlung, immer im Verhältnis zur eben vorhandenen Schwingungsamplitude wieder emittiert wird. Sondern jeder Elementarprozeß besteht in der einmaligen Aufnahme des Energiequants  $h \cdot \nu$  unter gleichzeitiger Versetzung eines Elektrons von der Grundbahn auf die betreffende äußere Quantenbahn, und dann wieder in der einmaligen Abgabe des gleichen Energiequants, welche den umgekehrten Elektronensprung begleitet. Zwischen diesen beiden Momenten liegt ein Zeitintervall, in dem das Atom Energie weder absorbiert noch emittiert, und über dessen mögliche Länge zunächst sich gar nichts aussagen läßt. Vermutlich wird die Häufigkeit der Rückkehr aus dem erregten in den stabileren Anfangszustand sich nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz regu-

lieren, ähnlich wie es beim Zerfall radioaktiver Elemente gilt, so daß in jedem Augenblick die Zahl der sich zurückbildenden, d. h. Licht emittierenden Atome proportional der Zahl eben vorhandener erregter Atome ist. So gelangt man, wenn, nachdem eine große Menge von Atomen erregt worden ist, die erregende Ursache plötzlich beseitigt wird, wieder zu einem Exponentialgesetz für den Abfall der Leuchtintensität; nun aber nicht mehr, weil jedes einzelne Atom für sich in dieser Weise abklingt, sondern allein darum, weil eine große Menge erregter Atome gleichzeitig vorhanden ist. Da jedoch beide Überlegungen zu der nämlichen Gesetzmäßigkeit führen, ist es nicht möglich, durch experimentelle Messung der Abklingungsperiode zu einer Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen zu gelangen.

Freilich ist es keineswegs sicher, ob man wirklich den eigentlichen Emissionsvorgang, im Bohrschen Atommodell also den Elektronensprung, als vollkommen momentan oder doch als zu vernachlässigend kurz gegenüber der „mittleren Lebensdauer“ des erregten Atoms ansprechen darf. Diese scheint tatsächlich nur etwa  $10^{-8}$  Sek. zu betragen, und es ist nicht ohne weiteres zu verstehen, wie Wellenzüge von der Frequenz  $10^{15}$  und von so hoher Interferenzfähigkeit, daß man zuweilen  $10^6$  und mehr kohärente Wellen annehmen muß, in einer gegen  $10^{-8}$  Sek. praktisch unendlich kurzen Zeit emittiert werden sollen. Doch ist ja über die Art, wie bei dem Elektronensprung im Außenraum die Wellen zustande kommen, in der Bohrschen Theorie vorläufig überhaupt noch nichts ausgesagt. Wenn aber die Dauer des Emissionsprozesses selbst im Vergleich mit der „mittleren Lebensdauer“ nicht sehr klein ist, dann würden die beiden Vorgänge im wirklich beobachtbaren Abklingungsprozeß sich überlagern. Doch auch die Möglichkeit, eine derartige Superposition experimentell nachweisen zu können, muß vorläufig noch als sehr zweifelhaft erscheinen.

Es liegt kein Grund vor anzunehmen, daß der Abklingungsvorgang — zum mindesten in den Fällen einfacher Linienemission — abhängig sein sollte von der Art der Erregung: ist das Elektron durch irgendeine Ursache auf eine äußere Quantenbahn gehoben worden, so wird die Wahrscheinlichkeit, daß es innerhalb einer bestimmten Zeit auf seine Normalbahn zurückgekehrt, nicht durch die Vorgeschichte bedingt sein. Und weiter darf man wohl

vermuten, daß wenigstens der Größenordnung nach die Leuchtdauer für die verschiedenen Serienlinien verschiedener Elemente dieselbe ist. An Kanalstrahlen — und zwar speziell an Wasserstoffkanalstrahlen — sind verschiedentlich Messungen der Abklingungsgeschwindigkeit vorgenommen worden. Man hat hier den Vorteil, daß die leuchtenden Moleküle sich in einer bestimmten Richtung mit großer und meßbarer Geschwindigkeit fortbewegen. Man braucht also nur in einem Beobachtungsraum, in dem infolge niedrigen Gasdrucks keine neuen Erregungsprozesse mehr möglich sind, den Abfall der Lichtintensität entlang dem leuchtenden Strahl zu messen. So erhält man für die Abklingungskurve wirklich einen exponentiellen Verlauf und berechnet eine mittlere Lebensdauer von ca.  $10^{-8}$  Sek.<sup>1)</sup>

Bei der Lichterregung durch Absorption primärer Strahlung, also bei der Fluoreszenz, sind die Bedingungen für die direkte Messung der Leuchtdauer sehr viel ungünstiger. Die Verwendung eines Phosphoroscops, d. h. eine Beobachtung des Nachleuchtens nach mechanischer Ablendung der erregenden Lichtquelle, ist bei der Kürze der in Betracht kommenden Zeit ganz aussichtslos. Und die hier allein vorhandene thermische Bewegung der Moleküle besitzt zu geringe Geschwindigkeit, um in Analogie zu dem bei den Kanalstrahlen benutzten Verfahren das Leuchten in meßbarer Entfernung vom Punkte der Erregung noch verfolgen zu können. Mehrfache in dieser Richtung angestellte Versuche sind daher stets erfolglos gewesen und liefern nur eine obere Grenze für die Leuchtdauer.

Wenn man aus einem erhitzten, mit Na-Dampf gefüllten Gefäß durch ein enges Rohr die durch die Wärmebewegung in der Achsenrichtung dieses Rohres fortgeführten Moleküle austreten läßt, indes alle auf die kühl gehaltenen Rohrwände auftreffenden Moleküle sich kondensieren, entsteht ein von Dunoyer als „eindimensionales Gas“ bezeichneter Molekülstrahl. Erregt man in diesem durch ein in der Richtung senkrecht zur Fortbewegung der Moleküle scharf begrenztes Lichtbündel optische Resonanz (vgl. Abb. 8), so erscheint der leuchtende Streifen gegen den

<sup>1)</sup> Wien, W.: Ann. d. Physik. Bd. 60, S. 597. 1919; Dempster, A. J.: Phys. Rev. (2) Bd. 15, S. 138. 1920. — Auf etwas anderem Wege erhält J. Stark gleichfalls für die Abklingungszeit in Kanalstrahlen als Grenzen  $6 \cdot 10^{-7}$  bis  $7 \cdot 10^{-10}$  sec. Ann. d. Physik. Bd. 49, S. 731. 1916.

Strahlengang des primären Lichtes nicht verschoben noch auch an den Rändern unscharf verwaschen. D. h. die Abklingungsperiode muß so kurz sein, daß die erregten Moleküle keinen merklichen Weg längs des „Molekülstrahles“ zurücklegen. <sup>(42)</sup> Das gleiche negative Ergebnis erhält man an einem Joddampfstrahl,

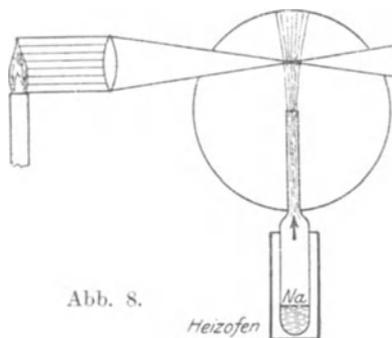


Abb. 8.

Heizofen

Fluoreszierender Molekülstrahl  
nach Dunoyer.

der durch Sonnenlicht zur Fluoreszenz gebracht wird. <sup>(249)</sup> — In einem mit Hg-Dampf gefüllten Rohr, in welchem durch Licht der Wellenlänge 2536,7 Resonanzstrahlung hervorgerufen wird, ist diese auch außerhalb des primären Strahlenbündels noch zu beobachten; das wurde anfänglich im Sinne eines wahrnehmbaren Nachleuchtens gedeutet, als ob manche erregten Moleküle, ehe sie die aufgenom-

mene Lichtenergie ganz abgegeben, durch die thermische Bewegung um eine meßbare Strecke fortgetragen würden. Bei einer Geschwindigkeit von 170 m pro Sekunde würde das auf eine Abklingungszeit von etwa  $10^{-5}$  Sek. schließen lassen. Es liegt hier aber sicher eine falsche Deutung des experimentellen Befundes vor, und die Erscheinung ist nicht nur teilweise, sondern ganz auf sekundäre Resonanz zurückzuführen, indem im nicht ursprünglich bestrahlten Raum befindliche Atome die von den direkt erregten Atomen ausgesandte Strahlung absorbieren und dann ihrerseits reemittieren. Es ist das eine natürliche Folge der außerordentlich hohen Absorbierbarkeit der eigenen Resonanzstrahlung im Hg-Dampf auch von niedrigem Druck. <sup>(248)</sup>

Im Joddampf dagegen, wo die Absorption in den Linien des Resonanzspektrums eine sehr viel geringere ist, spielt dies Phänomen keine merkliche Rolle, und so zeigt der Raum, von dem das Fluoreszenzlicht ausgeht, stets dieselbe scharfe Begrenzung wie das primäre Strahlenbündel. Die Lage dieser Begrenzung verschiebt sich auch bei mikroskopischer Beobachtung nicht im geringsten, wenn man unter Konstanthaltung aller anderen Be-

dingungen den Dampfdruck von 0,2 mm auf 0,03 mm Hg erniedrigt, was eine Erhöhung der mittleren freien Weglänge von 0,09 mm auf 0,6 mm zur Folge hat. Da diese Strecke bei 150 m/Sek. Geschwindigkeit in  $4 \cdot 10^{-6}$  Sek. von den Molekülen durchlaufen wird, müßte bei einer mittleren Leuchtdauer von  $10^{-6}$  Sek. die genannte Druckerniedrigung noch eine merkliche Verschiebung der Leuchtgrenze verursachen.  $10^{-6}$  Sek. muß also als die experimentell aufgefundene obere Grenze für die Abklingungszeit der Jodfluoreszenz betrachtet werden. <sup>(201)</sup>

Man hat dann weiter versucht, den wirklichen Wert dieser Größe indirekt abzuleiten, und zwar aus den Messungen über die Abnahme der „molekularen Fluoreszenzhelligkeit“ (d. h. der Fluoreszenzintensität umgerechnet auf gleiche Molekülzahl pro Volumeneinheit; vgl. hierüber S. 48) bei wachsender Dampfdichte. Dabei wird vorausgesetzt, daß die relative Helligkeitsverminderung lediglich durch Zusammenstöße erregter Moleküle mit anderen Molekülen bedingt wird, indem jeder solche Zusammenstoß eine vollständige Vernichtung der Leuchtfähigkeit eines erregten Moleküles herbeiführt. Unter dieser Annahme ist die mittlere Abklingungszeit  $\tau$  gleich der mittleren „Stoßzeit“ (dem zwischen zwei Kollisionen liegenden Zeitintervall) bei dem Dampfdruck, für den die molekulare Fluoreszenzhelligkeit auf die Hälfte des Maximalwertes gesunken ist. Dieser Halbwertsdruck liegt für den Joddampf bei 0,078 mm Hg, und dem entspricht unter Zugrundelegung der gaskinetischen Moleküldimensionen:  $\tau = 1,5 \cdot 10^{-6}$  Sek. Auch die Oberflächenresonanzstrahlung des Hg nimmt mit wachsender Dampfdichte an Intensität ab: bei ca. 3 mm Druck sinkt sie auf die Hälfte der maximalen Helligkeit<sup>1)</sup>, und falls man hier dieselbe Erklärungsweise durchführen will, kommt man zu einer Abklingungsdauer von gleicher Größenordnung. <sup>(201)</sup>

Die so gefundenen Werte sind nun nach der vorher angegebenen oberen Grenze fast sicher zu groß; doch liegt die Vermutung nahe, daß für die leuchtenden Moleküle nicht die normalen Radien der kinetischen Gastheorie angesetzt werden dürfen, daß vielmehr

---

<sup>1)</sup> Die dafür vorliegenden Intensitätsschätzungen durch photographische Aufnahmen besitzen freilich nur qualitativen Wert. Auch ist, wie früher gezeigt wurde, für Hg-Dampf die Annahme nicht richtig, daß jeder Zusammenstoß eines erregten mit einem anderen Moleküle die Emission vollkommen unterdrückt.

die erregten Moleküle wesentlich größere Durchmesser besitzen, weil in ihnen die peripheren Elektronen sich auf Bahnen in größerem Abstand vom Kern bewegen. Dem entsprechen dann auch beim gleichen Dampfdruck kleinere freie Weglängen und kürzere Stoßzeiten. Mit Hilfe einiger freilich nicht von einer gewissen Willkür freien Annahmen über diese Verhältnisse kann man so aus den erwähnten Messungen am Joddampf zu einer Abklingungsperiode von der Größenordnung  $10^{-8}$  Sek. gelangen. Doch muß gegen das ganze Prinzip dieser Berechnung ein Einwand erhoben werden. Wenn die Schwächung der molekularen Fluoreszenzhelligkeit bei Steigerung der Dampfdichte nur der Verkürzung der mittleren Stoßzeiten zugeschrieben werden soll, dann muß genau die gleiche Wirkung erzielt werden, wenn bei konstanter Dichte die Temperatur erhöht wird: da hierbei die freien Weglängen sich praktisch nicht ändern, die Geschwindigkeiten aber mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur steigen, müßte eine Verdoppelung der absoluten Temperatur — also etwa die Erwärmung von Zimmertemperatur auf etwas über  $300^\circ$  — dieselbe Schwächung der Fluoreszenzhelligkeit zur Folge haben, wie eine Druckerhöhung auf das  $\sqrt{2}$  fache, d. h. auf das 1,42fache bei konstanter Temperatur. Da in Wahrheit aber die Schwächung im ersten Fall weniger als 10%, im zweiten Fall über 30% beträgt, müssen hier zur relativen Intensitätsverminderung außer der Verkürzung der mittleren Stoßzeit noch andere Ursachen beitragen, und damit fällt die Grundlage für die Berechnung der Nachleuchtdauer<sup>1)</sup>. (181)

Eine andere Art von Überlegung könnte vielleicht in dieser Richtung weiter führen: es zeigt sich, daß die Stromstärke einer leuchtenden elektrischen Entladung im Joddampf beträchtlich (bis zu 30% bei den betreffenden Versuchen) verstärkt wird, wenn man den Joddampf durch gleichzeitige Belichtung zur Fluoreszenz erregt. Es könnte das so gedeutet werden, daß die erregten Moleküle ein geringeres Ionisierungspotential besitzen als im Normalzustand, und daß folglich Elektronen bereits nach Durchlaufen eines geringeren Spannungsgefälles imstande wären, sie durch Stoß zu ionisieren. (53) Faktisch wurde auch neuerdings die Ionisierungsspannung in fluoreszierendem Jod zu 7,5 Volt ge-

<sup>1)</sup> Nicht berücksichtigt ist z. B. bei der Auswertung der molekularen Fluoreszenzhelligkeit die Schwächung durch Selbstabsorption im Dampf, die bei großen Dampfdichten sehr beträchtlich sein kann.

funden gegenüber 10 Volt für nicht erregten Joddampf, und diese Differenz von 2,5 Volt entspricht mit guter Annäherung der Energie  $h \cdot \nu$ , wenn man für  $\nu$  die Frequenz der zur Fluoreszenzerregung verwandten grünen Quecksilberlinie einsetzt, d. h. also der Energie, die das Molekül aufnimmt, wenn es vom normalen in den erregten Zustand versetzt wird. <sup>(33)</sup> An sich ist es nun bei jeder dieser beiden Beobachtungen äußerst unwahrscheinlich, daß die im Verhältnis zur Gesamtzahl der Moleküle sehr geringe Menge von erregten Molekülen eine merkliche Wirkung ausübt — solange man nämlich die Zahl der erregten Moleküle wesentlich mit derjenigen der in jedem Augenblick gerade leuchtenden Moleküle identifiziert. Wenn aber das Zeitintervall, das zwischen dem Moment der Absorption und dem der Emission liegt, relativ lang ist, kann die Zahl der erregten Moleküle sehr viel größer werden, und so könnten jene Messungen über die elektrischen Vorgänge im Dampf ev. Aufschluß über die Abklingungsdauer geben. Freilich scheint es auch nicht ausgeschlossen, daß der Einfluß der Belichtung auf die leuchtende Entladung irgendeiner sekundären Ursache zuzuschreiben ist, während andererseits das niedrige Ionisierungspotential des fluoreszierenden Joddampfes noch nicht als hinreichend sichergestellt angesehen werden darf. Man ist somit für die Schätzung der Leuchtdauer der Fluoreszenz in Gasen bislang ausschließlich auf die Analogie mit den Kanalstrahlen angewiesen.

Ein Fall jedoch ist bekannt, in welchem die sekundäre Lichtemission, die in einem Gase durch primäre Lichtstrahlen ausgelöst wird, eine merkliche Zeit nach Aussetzen der Erregung anhält. Bei leuchtenden elektrischen Entladungen sind derartige Beispiele vielfach beobachtet worden, in denen die Leuchterscheinung nach Ausschalten der Spannung fortbesteht oder auch durch einen Gasstrom als leuchtende Wolke ganz aus dem elektrischen Feld herausgeblasen werden kann. Es handelt sich dabei wohl stets um durch den elektrischen Strom hervorgerufene chemische Umsetzungen, die sich unter Lichtemission zurückbilden; besitzen jene chemischen Neubildungen einige Stabilität, so wird das Leuchten auch nach Beseitigung der erregenden Ursache eine Weile fort dauern. So läßt sich nun auch das grünliche Leuchten des Hg-Dampfes, wie es in der Hg-Bogenlampe, also bei elektrischer Erregung, auftritt, und das, wie schon erwähnt, spektral mit

der Bandenfluoreszenz des Hg identisch ist, aus dem Bogen in ein Seitenrohr wegblasen, ohne daß der leuchtende Dampfstrahl durch das elektrische Feld bedingt oder beeinflusst wird.

In ähnlicher Weise wird die Bandenfluoreszenz des Hg, wenn sie in einem Strahl überdestillierten Dampfes durch das Licht eines Hg-Bogens erregt wird, im Gegensatz zu allen vorher mitgeteilten Beobachtungen, von der Erregungsstelle weg durch den Strahl mitgenommen, und zwar deutlich verfolgbare bis über eine Strecke von 50 cm. Das bedeutet bei der Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes, wie sie bei den Versuchsbedingungen bestand, eine Nachleuchtdauer von  $10^{-3}$  Sek. <sup>(121)</sup> Die Leuchtintensität wächst unter gleichzeitiger Verminderung der Dauer mit zunehmendem Gasdruck, und zwar ist es dabei gleichgültig, ob der Hg-Dampf selbst größere Dichte besitzt, oder ob ein fremdes indifferentes Gas — He, N<sub>2</sub>, Luft — zugesetzt wird. <sup>(51)</sup>

Dies Verhalten konnte relativ leicht erklärt werden, solange das Nachleuchten, wie der erste Beobachter des Phänomens, Phillips, angibt, nur bei Erregung der Fluoreszenz durch Einstrahlung der Resonanzlinie aufzutreten schien: ein durch Absorption dieser Frequenz angeregtes Atom, dem durch sein auf einer entfernteren Bahn ( $2 p_2$ ) kreisendes Leuchtelektron ein schwach elektronegativer Charakter verliehen wird, vermag, ehe es unter Strahlungsemission wieder in den Normalzustand zurückkehrt, sich mit einem anderen Hg-Atom zu einem heteropolaren Molekül zu verbinden, das eine gewisse Stabilität oder, wie Franck sich ausdrückt, „Metastabilität“ besitzt. Erst durch den Zusammenstoß mit einem anderen Gasatom wird diese gestört, das „Leuchtelektron“ fällt auf seine Normalbahn ( $1 S$ ) zurück, wobei das Licht der Bande emittiert wird. Damit verschwindet aber auch die Bindekraft, die das Molekül zusammenhielt: es zerfällt wieder in seine Atome. Wird das Molekül aber durch eine Kollision derartig zertrümmert, daß ein unerregtes und ein erregtes Atom entsteht, so muß das zweite schließlich wieder die Resonanzlinie reemittieren, die tatsächlich auch in dem Nachleuchten beobachtet wird.

Phillips hatte gefunden, daß eine Dauer der Quecksilberdampffluoreszenz nicht festzustellen ist, wenn sie durch das Licht eines Ca-Funkens hervorgerufen wird. Dem widersprechen aber neuere Untersuchungen von Wood, der unter Verwendung

etwas anderer Methoden sogar zeigen konnte, daß der mit fremdem Funkenlicht erregte Dampf erst eine gewisse Zeit — auch wieder von der Größenordnung  $10^{-3}$  Sek. — nach der Erregung seiner Fluoreszenz zu emittieren beginnt. <sup>(324)</sup> Hier versagt nun die Francksche Hypothese. Denn jetzt soll ja die Absorption bereits in von vornherein vorhandenen  $\text{Hg}_2$ -Molekülen vor sich gehen, wie im Kapitel 4 auseinandergesetzt wurde; dieser Absorptionsakt muß einen optisch möglichen Quantenübergang bedeuten, der ohne weiteres auch rückwärts zu durchlaufen ist und also nicht zu einem metastabilen Zustand führen kann: so fehlt jede Erklärung dafür, warum eine Verweilzeit von mehr als der sonst für Gasmoleküle normalen Größenordnung ( $10^{-8}$  Sek.) sich einstellen soll.

Noch eine weitere Komplikation tritt hinzu, die vorläufig selbst noch kaum zu deuten, möglicherweise doch den Schlüssel zur richtigen Erklärung der ganzen Erscheinung enthält. Diese Fluoreszenz bei Erregung mit fremdem Funkenlicht tritt mit merklicher Intensität überhaupt nur auf in überdestillierendem Dampf und nicht in ruhendem Dampf von gleicher Dichte und Temperatur: sie ist sehr kräftig, wenn ein Gefäß, das einen Hg-Tropfen als Bodenkörper enthält, auf über  $200^\circ$  erhitzt wird, verschwindet aber fast ganz, sobald die Temperatur einen konstanten Wert erreicht hat und kommt auch bei darauffolgender Abkühlung, wobei das gleiche Temperaturintervall durchlaufen wird, nicht wieder zum Vorschein. Und zwar gilt das sowohl für das Bandenleuchten wie für die gleichzeitige Emission der Linie 2536,7, während ein derartiges Verhalten dieser Linie bei Resonanzregung niemals zu bemerken ist. Ganz ebenso erscheint das Leuchten sofort, wenn an dem gleichmäßig auf  $200^\circ$  erwärmten Gefäß eine Stelle der Wand um wenige Grade abgekühlt wird und nun das Hg dorthin überdestilliert. Die von Wood vorgeschlagene Erklärung des Phänomens, es könnten in dem destillierten Dampf mehr  $\text{Hg}_2$ -Moleküle vorkommen als bei Temperaturgleichgewicht, läßt sich mit der Thermodynamik kaum in Einklang bringen. Denn die Zahl der in der Zeiteinheit verdampfenden und der sich wieder kondensierenden Moleküle kann in jedem stationären Zustand immer nur von der Temperatur des Bodenkörpers abhängen, und es kann keinen Unterschied machen, ob die sich kondensierenden Moleküle zu ihm zurück-

kehren oder sich an einer anderen Stelle der Wand niederschlagen. Es scheint aber überhaupt jeder Versuch, das Phänomen auf das jeweilige Vorhandensein einer größeren oder kleineren Anzahl von  $\text{Hg}_2$ -Molekülen zurückzuführen, schon darum von falschen Voraussetzungen auszugehen, weil die Intensität der Absorptionsbanden, die ja auch durch die Zahl jener Moleküle bestimmt wird, von dem die Fluoreszenz begünstigenden oder verhindernden Bedingungen ganz abhängig sein soll. Rein phänomenologisch bleibt also vorläufig der Tatsachenbestand, daß die stets vorhandenen  $\text{Hg}_2$ -Moleküle durch Absorption der einfallenden Strahlung in einen ersten erregten Zustand versetzt werden, der aber an sich noch nicht zur Fluoreszenzemission führt, und daß sie erst durch jene ihrem Wesen nach noch nicht recht verstandenen besonderen Verhältnisse aus dem ersten erregten Zustand in den metastabilen Zustand übergehen, der mit dem des „heteropolaren“  $\text{Hg}_2$ -Moleküls identisch ist, und der dann schließlich unter Fluoreszenzstrahlung zerfällt. <sup>(288)</sup>

Ein weiterer Umstand, der in gewisser Beziehung mit der Dauer der Fluoreszenz zu stehen scheint, ist die partielle Polarisation der von Gasen ausgesandten Fluoreszenzstrahlung, wie sie in bestimmten Fällen beobachtet wird. Wenn im Sinne der klassischen Theorie die Elektronen, deren Schwingungen die Absorption und Emission monochromatischen Lichtes verursachen, im Molekül ohne bestimmte Vorzugsrichtung beweglich sind, dann muß, falls das erregende Licht linear polarisiert ist, die Schwingung des absorbierenden Elektrons vollständig dem elektrischen Vektor folgen. Also muß, wenn man in einer Richtung senkrecht zum Primärstrahl beobachtet, das Fluoreszenzlicht gleichfalls linear polarisiert sein, und seine Intensität muß ein Maximum besitzen für die Beobachtungsrichtung, die senkrecht zum elektrischen Vektor steht, während sie in Richtung dieses Vektors gleich Null wird. Sind dagegen die Elektronen im Molekül vollkommen anisotrop gebunden, so daß sie nur entlang einer bestimmten im Molekül festen Achse schwingen können, so wird, da ja im Gase stets Moleküle jeder beliebigen Orientierung vorhanden sein werden, auch bei linearer Polarisation der Primärstrahlung das Fluoreszenzlicht nicht mehr vollständig polarisiert sein. Immerhin aber werden diejenigen Moleküle, deren „Schwingungsachse“ gerade parallel dem elektrischen Vektor des erregen-

den Lichtes steht, am stärksten, die mit hierzu senkrechter Schwingungsachse aber gar nicht erregt werden. Eine Integration ergibt, daß unter diesen Umständen das Fluoreszenzlicht in der Beobachtungsrichtung senkrecht zum Primärstrahl und senkrecht zum elektrischen Vektor noch zu 33% polarisiert ist, während in Richtung des elektrischen Vektors nicht mehr die Intensität Null, sondern eine  $\frac{2}{3}$  so große Intensität der Fluoreszenzstrahlung zu erwarten ist wie senkrecht dazu, und zwar ohne jede Polarisation. <sup>(29)</sup>

Da im Bohrschen Modell keinerlei Annahmen darüber gemacht werden, in welcher Weise bei den Elektronenübergängen die Wellenzüge entstehen, fehlt hier zunächst das Analogon zu den obigen Ausführungen. Um aber überhaupt die Bedingungen, unter denen linear polarisiertes Licht absorbiert bzw. emittiert wird, deuten zu können, muß man irgendeine Beziehung zwischen der Bewegung der Elektronen und der Polarisation der daraus resultierenden Strahlungsprozesse voraussetzen, etwa in der Art, daß die Lage des elektrischen Strahlungsvektors irgendwie durch die Ebene der Quantenbahnen, zwischen denen das Elektron überspringt, bedingt wird. Die so definierte Richtung würde dann die Rolle spielen, die im klassischen Modell der möglichen Schwingungsrichtung des Resonanzelektrons zukam. Nur darf jetzt natürlich wieder nicht mehr bei beliebiger Orientierung der Moleküle je nach der Stellung der Schwingungsachse zum elektrischen Vektor von einer Erregung mit größerer oder kleinerer Amplitude gesprochen werden, sondern die Intensitätsunterschiede ergeben sich aus einer vermehrten oder verminderten Wahrscheinlichkeit der Elektronenübergänge in den verschiedenen orientierten Molekülen.

Es ist nun aber zum mindesten bei mehratomigen Molekülen, falls die Emissionsdauer nicht unendlich kurz ist und falls die Schwingungsachse im Molekül feststeht und daher seine Bewegung mitmacht, auch noch die thermische Rotation zu berücksichtigen. Für den an sich schon unpolarisierten Anteil der Sekundärstrahlung bleibt diese ohne Bedeutung; der linear polarisierte Anteil hingegen, also 33% der Gesamtintensität in der einen Beobachtungsrichtung, muß dadurch weiterhin depolarisiert werden. In der Abb. 9 sei  $Z$  die Richtung des Primärstrahles,  $X$  die des elektrischen Vektors und  $Y$  die Beobachtungsrichtung. Beschränkt

man sich der Einfachheit halber auf Rotationen um die drei Koordinatenachsen, so wird eine Drehung des Moleküls um die X-Achse die Polarisation unverändert lassen; eine Drehung um die Z-Achse wird die Polarisation auch nicht verringern, wohl aber die Intensität auf die Hälfte herabsetzen; endlich eine

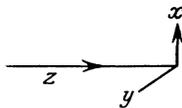


Abb. 9.

Drehung um die Y-Achse wird vollständige Depolarisation zur Folge haben. D. h. eine ohne Rotation streng linear polarisierte Strahlung wird jetzt nur noch zu  $\frac{3}{5}$  polarisiert sein; eine exakte Durchführung der Rechnung unter Berücksichtigung aller möglichen Rotationsachsen führt zahlenmäßig zu einem etwas kleineren Wert, im Prinzip jedoch zum selben Resultat.

Der hier behandelte Grenzfall entspricht wohl kaum dem wahren Sachverhalt, zum mindesten nicht im allgemeinen. Die sichtbare Bandenfluoreszenz des Hg-Dampfes, ebenso des Anthracens und vermutlich aller organischen Dämpfe ist ganz unpolarisiert; hier mögen eben offenbar zwischen der Absorption des polarisierten Primärlichtes und der Reemission der Fluoreszenz sich bereits komplizierte Zwischenprozesse einschalten. Anders steht es aber um die Resonanzstrahlung der Linie 2536,7 im Hg-Dampf <sup>(259)</sup> und der D-Linien-Oberflächenresonanz im Na-Dampf hoher Dichte, <sup>(43)</sup> die gleichfalls im allgemeinen unpolarisiert erscheinen. Diese Resonanzstrahlen werden in den betreffenden Dämpfen ungemein stark absorbiert, daher gelangt zum Auge des Beobachters fast nie die von dem ersten direkt absorbierenden Atom ausgesandte Strahlung, sondern diese wird noch ein zweites, drittes, ev. noch viele Male absorbiert und reemittiert, ehe sie aus dem dampferfüllten Raume austritt, und da jeder dieser Prozesse mit einem beträchtlichen Grad von Depolarisation verbunden ist, so ist zum Schluß von einer Polarisation überhaupt nichts mehr zu erkennen. Dies gilt natürlich in noch höherem Grade, wenn zwischen Absorption und Emission sich Energieübertragungen von Atom zu Atom durch „Stöße zweiter Art“ einschieben.

Dagegen ist auch die Linie 2536,7 in der Volumenresonanzstrahlung des Hg-Dampfes immer bis zu einem gewissen Grade polarisiert, und zwar desto mehr, in je größerem Abstand von der Eintrittsstelle des erregenden Strahles in den Hg-Dampfraum

man die Resonanzemission untersucht, wobei gleichzeitig die Intensität immer geringer wird. Offenbar treten so die weniger absorbierbaren Teile der Linie in der Resonanzregung relativ mehr und mehr hervor und für diese ist natürlich sekundäre und tertiäre Absorption und Remission gleichfalls entsprechend unwahrscheinlich. Auf solche Art wurde ein maximaler Polarisationsgrad bis zu etwa 40% beobachtet. <sup>(300)</sup> Wählt man umgekehrt den Dampfdruck des Quecksilbers sehr niedrig, so daß nun aus diesem Grunde die erwähnten depolarisierenden Agentien immer mehr in Wegfall kommen, arbeitet man also etwa bei dem  $-20^\circ$  entsprechenden Sättigungsdruck, dann ist, wie es eigentlich zu erwarten, das gesamte Resonanzlicht entlang dem ganzen erregenden Lichtstrahl sehr stark, nach Woods freilich nur qualitativen Schätzungen sogar fast vollständig polarisiert.

Ein auch hier noch vorhandener geringer Grad von Depolarisation infolge von Reabsorption ist vermutlich wiederum dem allerzentralsten Teil der Resonanzlinie zuzuschreiben. Beimischung von Edelgasen, die, wie wir sahen, stark verbreiternd auf die Absorptionslinie wirkt, also ganz ebenso wie Erhöhung des Hg-Dampfdruckes selbst, vermehrt zwar, wie weiter oben erklärt, unter Umständen die Fluoreszenzhelligkeit, zerstört aber gleichzeitig die Polarisation; ebenso Anwesenheit von Sauerstoff, die nach unserer Annahme neben der Schwächung des eigentlichen Emissionsprozesses auch eine Verbreiterung der Absorptionslinie verursacht; während Wasserstoff in der Hauptsache nur schwächend auf die Emission wirkt und so den Polarisationsgrad relativ wenig beeinträchtigt. <sup>(327)</sup> — Analog ist im Na-Dampf geringerer Dichte die *D*-LinienVolumenresonanz zu einigen Prozent polarisiert (wohl verschieden je nach der meist nicht berücksichtigten Dampfdichte und der daraus resultierenden tertiären Resonanz), während dies merkwürdigerweise für die zweite Hauptserienlinie 3303 wieder nicht mehr gelten soll. <sup>(212)</sup> Am besten zu beobachten aber ist die Polarisation des Fluoreszenzlichtes in den Resonanzspektren der Alkalimetalldämpfe sowie des Joddampfes, bei denen die Reabsorption für die meisten Linien praktisch überhaupt keine Rolle spielt (vgl. S. 46). Der Polarisationsgrad beträgt im allgemeinen — die Angaben schwanken je nach den Versuchsbedingungen nicht unbeträchtlich — zwischen 10% und 40%, falls das erregende Licht linear

polarisiert ist und der elektrische Vektor sowie die Beobachtungsrichtung so liegen wie in der Abbildung. Ist das erregende Licht unpolarisiert, so wird der Polarisationsgrad auf etwa den halben Wert herabgedrückt, da nun von dem parallel der  $Y$ -Achse schwingenden elektrischen Vektor herrührend noch eine völlig unpolarisierte Komponente der Sekundärstrahlung hinzutritt.

Es bestand zunächst die Meinung, daß die aus der Molekülrotation resultierende Depolarisation mit der Drehgeschwindigkeit zunehmen müßte, d. h. also bei konstanter Temperatur mit abnehmendem Molekulargewicht oder für eine gegebene Molekülsorte mit wachsender Temperatur. Daß dies tatsächlich nicht zutreffen dürfte, zeigt eine einfache Überlegung: ohne irgendwelche speziellen Annahmen zu machen, muß die Rotationsfrequenz der Moleküle sicher von der Größenordnung  $10^{11}$  in der Sekunde angesetzt werden. Wenn nun aber die Abklingungsperiode von der Größenordnung  $10^{-8}$  Sek. ist, macht demgemäß im Durchschnitt jedes Molekül, ehe es die aufgenommene Energie wieder emittiert, tausend volle Umdrehungen; da kann eine nochmalige Verdoppelung oder Verdreifachung der Rotationsgeschwindigkeit keinen Einfluß mehr haben. Darum ist auch bei der auf S. 83 angestellten Überlegung vorausgesetzt worden, daß die Dauer der einzelnen Rotation gegenüber der Abklingungsdauer immer sehr klein ist; selbst dann wird, wie wir sahen, die Polarisation nicht vollkommen zerstört, und sie wird von der absoluten Größe der Rotationsfrequenz unabhängig. Das Experiment hat allerdings für die Alkalidämpfe eine gewisse Variation des Polarisationsgrades mit der Temperatur ergeben (vgl. Tabelle 9), die aber vermutlich wesentlich durch die gleichzeitige Veränderung der Dampfdichte hervorgerufen wird. Denn wenn man dafür sorgt, daß von einer

Tabelle 9.

Polarisationsgrad  $p$  der Fluoreszenz bei unpolarisierter Erregung.

Temperatur	400°	350°	300°	250°	Untere Grenze der Fluoresc. $p$ extrapoliert	
Rb	12	12,5	14,5	17,7	180°	24
K	8	16	21	19	215°	15
K' <sup>1)</sup>	16,5	20	21	—		
Na	15,5	19	19	—	210°	10

<sup>1)</sup> K' ist Kaliumdampf, der oberhalb 300° überhitzt ist; in den anderen Fällen immer Sättigung.

bestimmten Temperatur ab der Dampf überhitzt ist, also die Dichte konstant bleibt, so ist die Abnahme der Polarisation bei weiterer Erwärmung eine sehr viel geringere (siehe die mit  $K'$  bezeichnete Horizontalreihe in der Tabelle).

Man sieht aus der Tabelle weiter, daß die relativen Werte für die Polarisationsgrade bei den drei Metalldämpfen je nach der Temperatur sehr verschieden sind, indem die Temperaturabhängigkeitskurven ganz ungleichartige Gestalt haben. Durch eine äußerst kühne Extrapolation dieser

Kurven, die in Abb. 10 reproduziert sind, hat Dunoyer die Polarisationsgrade für die tiefsten Temperaturen berechnet, bei denen eben noch Fluoreszenz wahrzunehmen ist — die so erhaltenen Werte sind in der letzten Vertikalreihe der Tabelle zusammengestellt. Danach soll der Polarisationsgrad wirklich mit steigendem Molekulargewicht

und somit abnehmender Rotationsgeschwindigkeit wachsen. Diese Schlußfolgerung ist aber ganz willkürlich; man braucht bloß darauf hinzuweisen, daß z. B. nach den bei  $350^\circ$  wirklich gemessenen Zahlen die Reihenfolge sich gerade umkehrt. Im übrigen darf nicht vergessen werden, daß man gar nicht weiß, welchen Molekülen die komplizierten Bandenspektren zugehören, die in der Fluoreszenz der Alkalidämpfe beobachtet werden, und wie diese Moleküle selbst sich mit der Temperatur ändern mögen. <sup>(40)</sup>

Mit Rücksicht hierauf liegen die Dinge beim Joddampf wesentlich einfacher. Der Polarisationsgrad der Jodfluoreszenz ist, wenn das erregende Licht linear polarisiert ist, von der Größenordnung 16 bis 20%, also trotz des höheren Atomgewichts und der tieferen Temperatur merklich geringer als für die Dämpfe der Alkalimetalle. Er ist immer derselbe, gleichviel welches die Wellenlänge des erregenden Lichtes sein mag; und er ist bei Erregung mit monochromatischem Licht über alle Linien des Resonanzspektrums hin konstant; insbesondere ist die mit der erregenden Linie der Frequenz nach identische „Resonanzlinie“ in keiner Weise vor den

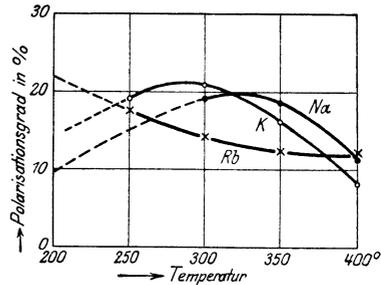


Abb. 10. Polarisation der Fluoreszenzstrahlung von Alkalidämpfen nach Dunoyer.

übrigen ausgezeichnet. <sup>(250)</sup> Dieses Resultat bestätigt sich auch für die Resonanzspektren des Na-Dampfes. <sup>(230)</sup> Das erschien als einigermaßen merkwürdig, solange man die Emission jeder Einzellinie einem besonderen Schwingungsmechanismus zuschrieb, also eine Übertragung der Schwingung von dem direkt erregten Resonator auf die übrigen annehmen mußte, bei der dann wohl der Polarisationszustand verändert werden konnte. Dagegen ergibt es sich aus unserer jetzigen Auffassung als selbstverständliche Folgerung, da ja alle Frequenzen des Resonanzspektrums durch das Überspringen des Elektrons zwischen den nämlichen Quantenbahnen verursacht werden und sich nur dadurch unterscheiden, daß die gleichzeitigen sprunghaften Variationen der Kernschwingungsenergie jedesmal andere sind. Andererseits ist es wieder ganz natürlich, daß, wenn durch Zusammenstöße erregter Jodmoleküle mit He-Atomen ihr innerer Zustand modifiziert wird, was die Überführung des Resonanzspektrums in das vollständige Bandenspektrum zur Folge hat, dadurch auch der Polarisationsgrad des emittierten Lichtes herabgesetzt wird; tatsächlich sinkt dieser, wenn dem Jod Helium von einigen Millimetern Druck zugemischt wird, auf etwa zwei Drittel des in Abwesenheit des He beobachteten Wertes. Im Gegensatz hierzu soll eine Zufügung von Stickstoff selbst von 12 mm Druck die Polarisation der Na-Dampffluoreszenz in keiner Weise beeinflussen.

Die Unabhängigkeit des Polarisationsgrades von der Temperatur ist für Joddampf bei konstanter Dichte innerhalb ziemlich weiter Grenzen sichergestellt: nämlich von 0—350°, was einer Erhöhung der molekularen Rotationsgeschwindigkeit auf etwa das 1,5fache entspricht. Doch auch, wenn bei konstanter Temperatur durch lokale Abkühlung im Beobachtungsraum die Dampfdichte erniedrigt wird, bleibt dies beim Joddampf ohne Einwirkung auf die Polarisation — ungleich dem Verhalten der Alkalidämpfe, und obwohl, wie wir früher sahen, in anderer Beziehung mit wachsender mittlerer Annäherung die Jodmoleküle sich in ihrer Fluoreszenzfähigkeit durchaus beeinflussen. <sup>(246)</sup> <sup>(181)</sup>

Endlich ist am Joddampf auch die zu erwartende Verschiedenheit in der Intensität der Fluoreszenzstrahlung direkt festgestellt worden, wenn mit polarisiertem Licht erregt wird und man einmal in der Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor ( $\parallel Y$  in Abb. 9), das andere Mal in der Richtung des elektrischen Vektors ( $\parallel X$ )

beobachtet; im ersten Fall ist die Helligkeit größer, und zwar um den Betrag, der dem polarisierten Anteil bei dieser Beobachtungsrichtung zukommt — etwa 17%.<sup>(52)</sup>

Für die Resonanzlinien des Na- und Hg-Dampfes erhält man im Magnetfelde denselben Zeemaneffekt, den die betreffenden Linien auch sonst in der Emission und Absorption aufweisen. Umgekehrt folgt aus dem „inversen Zeemaneffekt“ in den Absorptionslinien, daß, wenn man den zur Fluoreszenz erregten Dampf einer Resonanzlampe in ein Magnetfeld bringt, die Leuchtintensität infolge der veränderten Absorptionsverhältnisse sich wesentlich ändert; und diese Variation hängt in hohem Grade ab von der Natur der zur Erregung verwandten Lichtquelle. Ist nämlich in deren Spektrum die erregende Linie bereits sehr schmal, dient also etwa zur Erregung schon eine erste Resonanzlampe, so wird bei der geringsten Verschiebung der Absorptionslinien durch das Magnetfeld in der zweiten Resonanzlampe überhaupt keine Energie mehr absorbiert<sup>1)</sup>. Ist dagegen die erregende Linie breit, indem das Primärlicht etwa von einer heißen Lampe herkommt, so kann jetzt infolge der nämlichen magnetischen Verschiebungen sogar die Absorptionslinie mit einer Stelle größerer Helligkeit im primären Spektrum koinzidieren und so die Resonanzstrahlung selbst an Intensität gewinnen — ganz analog mit der Helligkeitszunahme bei Verbreiterung der Absorptionslinie durch zugemischtes Helium.<sup>(128)</sup> Bei dem allen handelt es sich nur um sekundäre Effekte und nicht um eine direkte Wirkung des Magnetfeldes auf die Fluoreszenzstrahlung. Ganz anders ist das Verhalten der Joddampf-Fluoreszenz. Wohl zeigen auch die feinen Absorptionslinien des Joddampfes, aus denen die Absorptionsbanden sich zusammensetzen, teilweise einen äußerst geringen Zeemaneffekt<sup>2)</sup>, der in der Aufhellung des Gesichtsfeldes sich äußert, falls Licht zwischen gekreuzten Nichols ein Joddampfabsorptionsrohr durchsetzt und dieses sich in einem starken Magnetfeld befindet; es tritt dann bei spektraler Zerlegung

<sup>1)</sup> Auf Grund des Umstandes, daß bei Verwendung dieser Versuchsanordnung durch weitere Erhöhung der magnetischen Feldstärke die Absorption und Reemission in der zweiten Resonanzlampe wieder vermehrt wird, gelingt es, die Dublettnatur der Hg-Linie 2536,7 nachzuweisen.

<sup>2)</sup> Bei 20 000 Gauß ist die Verschiebung der Linien sicher unter 0,01 Å, also direkt nicht nachweisbar.

das sog. magnetische Rotationsspektrum in die Erscheinung. Im übrigen wird aber dabei selbst bei hoher Feldstärke das Absorptionsspektrum in keiner Weise merklich geändert; eine etwaige Beeinflussung des Emissionsvorganges kann hier also nicht wieder ebenso erklärt werden wie oben. <sup>(263)</sup>

Gleichwohl wird bei konstant bleibender Erregung die Fluoreszenzhelligkeit des Joddampfes schon durch ein Feld von 5000 Gauß sehr deutlich geschwächt, durch 30 000 Gauß wird sie (bei einer Temperatur von 0°) auf ca. 10% herabgesetzt, bei etwa 50 000 Gauß scheint sie ganz zu verschwinden. Die Schwächung ist, wenigstens in Feldern unter 20 000 Gauß, im grünen Teil des Spektrums bedeutender als im gelb-roten, so daß also eine relative Intensitätsverschiebung nach langen Wellen zu erfolgt. Überdies verlieren aber in allen Teilen des Spektrums die intensiveren Linien prozentual mehr an Helligkeit als die schwächeren. Und zwar scheint in jedem einzelnen monochromatisch erzeugten Resonanzspektrum die Schwächung in den ersten, an sich stets intensivsten Gliedern relativ am größten zu sein, so daß ein solches durch ein magnetisches Feld geschwächtes Resonanzspektrum genau dasselbe Bild bietet, wie wenn es durch eine dickere Schicht absorbierenden Joddampfes hindurchgegangen wäre. <sup>(309)</sup> Abgesehen hiervon ist eine Strukturänderung im Bau des Resonanzspektrums nicht zu erkennen. Bei niedrigen Dampfdrucken bzw. bei niedriger Temperatur (0°) ist die Wirkung sehr viel beträchtlicher als bei höheren Temperaturen. Dies wurde zunächst nicht als eine eigentliche Abhängigkeit des Effektes vom Wärmezustand oder von der Dampfdichte angesprochen, sondern als Folge der größeren „molekularen Fluoreszenzhelligkeit“ bei geringerer Dichte. Die dabei — ebenso wie in den besonders empfindlichen intensivsten Linien — auftretenden größeren Schwingungsamplituden sollten der magnetischen Wirkung stärker unterworfen sein. Eine solche Deutung ist nicht aufrechtzuerhalten, wenn entsprechend der Bohrschen Auffassung größere Intensität nicht durch die Verstärkung des einzelnen Elementarprozesses, sondern durch die Vergrößerung der Zahl solcher an sich immer gleich verlaufender Prozesse verursacht wird. Warum, wenn eine größere Zahl von Molekülen in den erregten Zustand versetzt wird, ein relativ größerer Teil von ihnen durch das Magnetfeld gestört werden sollte, erscheint ebensowenig erklärbar wie bislang der ganze

Effekt. Sicher ist nur das eine, daß nicht die unerregten Moleküle bereits durch das Feld beeinflußt werden, da ja das Absorptionsspektrum keine Änderung aufweist, sondern daß erst, wenn die Elektronen auf die äußere Quantenbahn versetzt sind, sie durch die magnetische Wirkung teilweise verhindert werden, auf dem normalen Wege — unter Aussendung des Resonanzspektrums — auf die Anfangsbahn zurückzukehren. Gerade ebenso wirkt aber die Verminderung des mittleren Abstandes der Moleküle untereinander, die Steigerung der Dampfdichte; und die beiden im gleichen Sinne verlaufenden Effekte setzen sich nicht einfach additiv zusammen. <sup>(206a)</sup><sup>(207)</sup>

Gerade umgekehrt wird die Bandenfluoreszenz des Hg-Dampfes durch Magnetfelder verstärkt, bzw. ihre Abklingung beschleunigt — also auch hier wieder der gleiche Effekt, wie er durch Erhöhung des Dampfdruckes hervorgerufen wird. Franck sucht das durch die Annahme zu erklären, daß durch das Magnetfeld auf die energiereichen metastabilen Hg<sub>2</sub>-Moleküle die geringe Energiemenge übertragen wird, deren sie zum Zerfall bedürfen. <sup>(272)</sup>

Abschließend bleibt noch die Bedeutung elektrischer Felder für die Fluoreszenzstrahlung der Gase zu erwähnen. Ein Starkeffekt konnte niemals aufgefunden werden, nicht an den Resonanzspektren des Joddampfes, aber auch nicht an der Resonanzstrahlung des Hg-Dampfes. <sup>(162)</sup> Es ist hier kaum anderes zu erwarten, da auch bei elektrischer Erregung die ersten Hauptserienlinien keinen merklichen Starkeffekt zeigen; die Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf das Elektron wird eben erst dann bedeutend, wenn es sich in größerer Entfernung vom Kern, auf einer der weiter nach außen liegenden Quantenbahnen befindet. So ist es vielleicht nicht ausgeschlossen, daß sich ein Starkeffekt wird nachweisen lassen, wenn es gelingt, die Hauptserienlinien höherer Ordnung in der Resonanzstrahlung etwa des Na-Dampfes daraufhin zu untersuchen. Auch eine Schwächung der Jodfluoreszenz durch äußere elektrische Felder ist nicht zu beobachten.

## VI. Die Fluoreszenz und Phosphoreszenz fester und flüssiger Lösungen.

Während die Fähigkeit zu fluorescieren anfänglich nur einer geringen Zahl von Substanzen zugeschrieben wurde, ist das Auftreten der Erscheinung später an einer immer wachsenden Menge

von Körpern beobachtet worden, bis schließlich C. G. Schmidt erklärte, unter geeigneten Versuchsbedingungen könne wohl jede Substanz zur Photoluminescenz erregt werden. In ihrer etwas paradoxen Allgemeinheit ist diese Behauptung sicher nur dann aufrechtzuerhalten, wenn man unter „geeigneten Versuchsbedingungen“ in vielen Fällen die Überführung in den gasförmigen Zustand versteht. Daß bei geeigneter Wahl von Druck und Temperatur in allen Gasen irgendeine Art von Fluorescenzstrahlung hervorgerufen werden kann, ist nach den Ausführungen der vorangehenden Kapitel zum mindesten sehr wahrscheinlich. Im festen oder flüssigen Zustande dagegen scheinen die Elemente oder einfache Verbindungen, wie sie etwa in reinen Salzen vorliegen, nicht zu sekundärer Lichtemission gebracht werden zu können. Damit vielmehr nicht — wie ja auch schon in Dämpfen von hoher Dichte — durch die große gegenseitige Nähe der Atome das Phänomen unterdrückt wird, müssen ganz bestimmte Bedingungen erfüllt sein, über die freilich heute noch allgemein Gültiges kaum zu sagen ist. Durchweg handelt es sich um sehr komplexe Moleküle, sehr häufig um feste oder flüssige Lösungen, in denen die eigentlich „wirksamen“, als Träger des Leuchtprozesses anzusehenden Atome in sehr geringer Menge enthalten sind, in denen aber auch das Lösungsmittel eine ausschlaggebende Rolle nicht nur für die Art, sondern überhaupt für das Zustandekommen der Luminescenz spielt. Niedrige Konzentration der wirksamen Substanz ist vielfach eine wesentliche Vorbedingung. In anderen Fällen ist allein eine bestimmte Kristallstruktur (Platincyanüre) oder eine bestimmte Art der chemischen Bindung (Uranylsalze im Gegensatz zu den Uranosalzen, manche aromatische Isomere) notwendig. Endlich bei der Temperatur der flüssigen Luft zeigen so ziemlich alle organischen Substanzen (Papier, Knochen, Horn usw.) deutliche Phosphorescenzfähigkeit — es mag auch hier wieder, wie sonst durch niedere Dichte, infolge der geringeren Wärmebewegung die gegenseitige Störung durch Nachbarmoleküle vermindert werden, doch sind diese Dinge bisher noch sehr wenig erforscht.

Überhaupt ist man trotz der zahlreichen über Photoluminescenz im Lauf der Zeit ausgeführten Untersuchungen heute noch weit entfernt, nicht nur von einer vollständigen Theorie dieser Erscheinungen, sondern es sind sogar kaum noch allgemeine Gesetze

bekannt, die für das gesamte in Betracht kommende Gebiet gültig sind. Fast alle einschlägigen sog. Gesetze sind, wie Kayser sich ausdrückt, nur Regeln, die mit einiger Annäherung für beschränkte Gruppen zutreffen, aber keiner Erweiterung fähig sind. Daß dem so ist, daran ist neben der außerordentlichen Kompliziertheit der Erscheinungen und häufig auch der Substanzen, an denen diese beobachtet werden, hauptsächlich der Umstand schuld, daß die überwiegende Zahl der Arbeiten über das Gebiet nur rein qualitative Untersuchungen enthalten, die meist keinen Vergleich der verschiedenen Resultate untereinander zulassen. Immerhin soll zunächst hier ein Versuch gemacht werden, eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten zusammenzustellen, die sich teils auf die Bedingungen beziehen, unter denen an festen und flüssigen Körpern überhaupt Photoluminescenz hervorzurufen ist, teils auf die Art, wie die Erscheinungen generell verlaufen. In weiteren Kapiteln sind dann die einzelnen Hauptgruppen fluoreszierender und phosphoreszierender Substanzen zu behandeln. Eine solche Einteilung hat freilich den Nachteil, daß Wiederholungen manchmal nicht ganz vermieden werden können, doch dürfte es der einzige Weg sein, um später zu einer wirklichen Theorie des Phänomens vorzudringen.

**Fluorescenz und Phosphorescenz.** Im vorstehenden wurden die Ausdrücke Fluorescenz und Phosphorescenz gebraucht, ohne eine Unterscheidung wesentlich zu betonen; tatsächlich besteht ein solcher prinzipieller Unterschied auch nicht. Entsprechend der üblichen Nomenklatur bezeichnet Phosphorescenz ein länger andauerndes Nachleuchten, während man unter Fluorescenz eine Lichtemission versteht, die nur während der primären Erregung anhält und mit deren Aussetzen sofort aufhört. Das „sofortige Aussetzen“ des Leuchtens ist natürlich nur ein relativer Begriff, und so kann jede „Fluorescenz“ möglicherweise durch Erhöhung der Empfindlichkeit des verwandten Phosphoroskops sich als „Phosphorescenz“ herausstellen. Gleichwohl sollen der Bequemlichkeit halber die beiden Ausdrücke im folgenden im üblichen Sinne beibehalten werden, und zwar derart, daß unter Fluorescenz allgemein die Lichtemission während der Erregung verstanden wird. Nach dieser Definition sind offenbar alle phosphoreszierenden Körper auch fluorescent, indem sie bei fort-dauernder Primärbelichtung ebenfalls ihr typisches Sekundärlicht

ausstrahlen. Tatsächlich übersteigt sogar die Fluoreszenzintensität phosphoreszenzfähiger Körper ihre Phosphoreszenzintensität meist um ein Vielfaches; die Helligkeit des Leuchtens sinkt in dem Augenblick, in dem die Primärerregung ausgesetzt, sprunghaft auf einen Bruchteil ihres ursprünglichen Wertes herab, um weiterhin kontinuierlich immer schwächer werdend abzuklingen. In diesen Fällen enthält die Substanz relativ wenige „Zentren“, welche die absorbierte Strahlungsenergie über längere Zeit aufgespeichert zu erhalten vermögen, während die Mehrzahl der Atome praktisch momentan aus dem erregten wieder in den unerregten Zustand zurückkehrt.

**Die Dauer des Nachleuchtens**, wenn schon durch andere unbekanntere Bedingungen beeinflusst, steht in einem engen Zusammenhang mit der Beweglichkeit der Moleküle; sie nimmt — ceteris paribus — mit dem Wachsen dieser Beweglichkeit ab, was nach der in der Einleitung angedeuteten Lenardschen Theorie wohl verständlich erscheint. Denn die durch die Wärmebewegung hervorgerufene gelegentliche Annäherung der Moleküle soll die Rückkehr der abgespaltenen Photoelektronen zur Folge haben. Daraus folgt, daß flüssige Lösungen, in denen die Moleküle große Beweglichkeit besitzen, stets nur Fluoreszenz zeigen: die Nachleuchtdauer beträgt für sie weniger als  $10^{-6}$  Sek.; scheint also von derselben Größenordnung wie bei den Gasen und Dämpfen.<sup>(322)</sup> Wird jedoch die Bewegungsfreiheit der Moleküle herabgesetzt, etwa durch Zusatz von Gelatine, so läßt sich die Fluoreszenz stetig in Phosphoreszenz überführen: an einer plastischen gelatinösen Lösung von Äsculin z. B. läßt sich Nachleuchten von mehreren Sekunden beobachten, während Äsculin in wässriger Lösung nur fluoresciert. Das gleiche Resultat läßt sich erzielen durch Einfrieren von alkoholischen Lösungen fluoreszierender Substanzen. Wird in einem festen phosphoreszierenden Körper die Molekularbewegung durch Erwärmung erhöht, so wird dadurch die Dauer des Nachleuchtens im allgemeinen abgekürzt; wird die Temperatur erniedrigt, so wird die aufgespeicherte Energie immer langsamer abgegeben, bei hinreichender Abkühlung evtl. unendlich langsam, so daß kein Nachleuchten mehr wahrnehmbar ist, bis die Temperatur wieder erhöht wird. Diese untere Grenztemperatur liegt in manchen Fällen relativ hoch, etwa oberhalb der normalen Lufttemperatur, und auf diese Weise erklärt sich die Erscheinung

der Thermolumineszenz. Erst bei Erhitzung kann die vorher aufgenommene Lichtenergie als Fluoreszenz wieder emittiert werden. Dabei ist bei gleicher vorangegangener Erregung die Gesamtmenge der ausgestrahlten Energie, die abgegebene „Lichtsumme“, immer die gleiche, unabhängig davon, ob der Vorgang durch Erwärmung beschleunigt oder durch Abkühlung verlangsamt wird. Dies wird durch die Zahlen der Tabelle 10 belegt, die sich auf Zinksulfid (nach Lenard) beziehen. <sup>(110)</sup>

Tabelle 10.

Temperatur während des Ausleuchtens	Lichtsumme (willkürliche Einheiten)
Erst 30°, dann 70°, zuletzt ganz kurz 250°	61
Von Anfang an 250°	59
Von Anfang an 1300° (nur $\frac{1}{11}$ Sek.)	62

**Helligkeit der Emission.** Man erkennt hiernach, daß es vorteilhaft ist, als Maß für den Erregungszustand eines phosphoreszierenden Körpers nicht die augenblickliche Leuchtintensität zu wählen, die ja von den zufälligen äußeren Bedingungen abhängt und nur die Zahl der gerade in den Normalzustand zurückkehrenden Moleküle angibt, sondern die zu dem Zeitpunkt im Phosphor vorhandene Lichtsumme, d. h. die in Kalorien anzugebende Gesamtenergie, die noch aufgespeichert ist und im weiteren Verlauf ausgestrahlt werden kann <sup>(111)</sup>. Auch unter konstant gehaltenen äußeren Bedingungen sind momentane Leuchtintensität und Lichtsumme nur dann als gleichwertiges Erregungsmaß anzusehen, wenn immer derselbe Bruchteil aller erregten Moleküle in der Zeiteinheit in den unerregten Zustand zurückkehrt — eine Voraussetzung, die aber nicht allgemein zutrifft. Dagegen fallen die beiden Größen zusammen, wenn die Leuchtdauer praktisch unendlich kurz ist, also für nur fluoreszierende Substanzen. In solchen sind immer unerregte, erregungsfähige Moleküle in großer Menge vorhanden, auch wenn in jedem Augenblick eine sehr große Anzahl in den erregten Zustand überführt wird; daher ist für sie innerhalb beliebig weiter Grenzen die Lumineszenzhelligkeit proportional der Intensität der Primärstrahlung. <sup>(133)</sup> <sup>(111)</sup> Dagegen enthalten, wie später weiter ausgeführt werden soll, manche Phosphore nur relativ wenige Moleküle (die Lenard'schen „Zentren“), die sich aktiv an dem Leuchtvorgang beteiligen. Ist dann überdies noch die Leuchtdauer, die „mittlere Lebensdauer der erregten

Moleküle“, eine große — für manche Erdalkaliphosphore beträgt die Abklingungszeit selbst bei Zimmertemperatur Tage, ja Monate — so muß bald ein Zustand erreicht sein, in dem praktisch alle Zentren erregt sind: dann sind keine Moleküle mehr vorhanden, die durch Absorption strahlende Energie in potentielle Energie verwandeln können. Bei sehr geringer Intensität der Primärstrahlung besteht also auch hier Proportionalität mit der Phosphorescenzhelligkeit, diese kann aber bei größerer Stärke des erregenden Lichtes einen gewissen Sättigungswert nicht überschreiten: dann ist der Phosphor „voll erregt“. Je langsamer die Abklingung vor sich geht, desto geringere Primärintensitäten genügen zur vollen Erregung; je kräftiger die erregende Strahlung, in desto kürzerer Zeit wird die volle Erregung erreicht (Tabelle 11).<sup>(110)</sup> Daraus folgt umgekehrt, daß für langsam abklingende Phosphore auch eine gewisse Anklingungszeit existiert, eine Periode, während deren bei konstanter Beleuchtungsintensität die Luminescenzhelligkeit allmählich bis zu einem Maximalwert zunimmt. Die Anklingungsdauer ist desto länger, je langsamer der Phosphor nach Aussetzen der Erregung abklingt.

Tabelle 11.  
(Ca-Bi Phosphor nach Lenard.)

Erregende Intensität	Dauer der Erregung in Sekunden						
	1	5	10	20	40	60	300
Lichtsumme nach beendeter Erregung in willkürlichen Einheiten							
1						38	43
3,6					41		
31	31	41	43	45	45		
124	38	48	48		48		
280			48				

**Abklingung.** Warum verschiedene Substanzen ähnlicher Art so sehr ungleiche Abklingungszeiten aufweisen, darüber läßt sich vorläufig kaum eine Hypothese aufstellen. Es tritt aber sogar häufig der Fall ein, daß ein und derselbe Körper mehrere sich evtl. überlagernde Phosphorescenzbanden zeigt, für deren jede die Abklingungszeit eine andere ist und in anderer Weise von der Temperatur abhängt. Beispiele werden hierfür mehrfach im Zusammenhang mit den Erdalkaliphosphoren zu besprechen sein; auch an festen Farbstofflösungen ist dieselbe Erscheinung zu

beobachten. Es ist vielfach versucht worden, teils theoretisch, teils empirisch, Gesetze für die Abklingung zu finden, nach welchen die Lumineszenzhelligkeit in jedem Augenblick als Funktion der seit Abschluß der Erregung verflossenen Zeit dargestellt werden kann. Daß dies nur Sinn hat, wenn man mit Hilfe spektraler Zerlegung mehrfache gleichzeitig vorhandene Banden unterscheidet, ist ohne weiteres klar, gleichwohl aber von vielen Beobachtern nicht berücksichtigt worden. Eine weitere Komplikation folgt aus dem Umstand, daß ein Teil des emittierten Lichtes seinerseits sekundäre Phosphoreszenz erregen kann; so besitzt z. B. der Flußspat neben seiner relativ rasch abklingenden sichtbaren Phosphoreszenz sehr intensive, langsam abklingende ultraviolette Phosphoreszenzbanden, die spektral gerade mit dem Erregungsgebiet der sichtbaren Bande zusammenfallen. Ist diese nun nach abgeschlossener Erregung etwa durch Erhitzung vollkommen zum Verlöschen gebracht worden, so wird sie ohne wiederholte Bestrahlung von außen durch die eigene Ultraviolett-emission neu erregt, so daß also die Abklingung der sichtbaren Bande allein betrachtet einen höchst komplizierten Verlauf zu nehmen scheint. Ebenso kann im umgekehrten Sinne die auslöschende Wirkung von sichtbaren oder ultraroten Strahlen, von der weiterhin noch die Rede sein wird, die Abklingungskurve beeinflussen. Als Folge dieser Wirkung ist es vermutlich zu erklären, daß alle Phosphore mit ultraroten Emissionsbanden keine langsam abklingenden Phosphoreszenzbanden im sichtbaren Gebiet aufweisen.

In vielen Fällen läßt sich die Abklingungskurve über lange Zeiten hin mit guter Annäherung durch die Formel:

$$\frac{1}{\sqrt{J}} = \text{const. } t$$

( $J$  = Intensität,  $t$  = Zeit seit dem Aussetzen der Erregung)

darstellen, die auch von Nichols und Merrit und anderen theoretisch begründet worden ist. Doch genügt sie nie für den ersten stets sehr viel schneller abfallenden Teil der Kurve, und auch für spätere Zeitintervalle, wenn man diese nur groß genug wählt, ist sie nicht exakt. Erscheint für eine gegebene Temperatur die lineare Beziehung zwischen der reziproken Wurzel aus der Intensität und der Zeit auch erfüllt, so geht die Gerade für die gleiche Sub-

stanz bei veränderter Temperatur in eine konkave oder konvexe Kurve über; das letztere wäre selbst durch Superposition mehrerer Geraden  $\frac{1}{\sqrt{J}} = \text{const.}$  nicht möglich. In der Tat sind auch die theoretischen Voraussetzungen, die der Ableitung dieser Formel zugrunde liegen und denen gemäß die Intensität des Leuchtens in jedem Augenblick proportional dem Quadrat der Zahl erregter Moleküle sein soll, keineswegs mit den experimentellen Resultaten vereinbar. In besserer Übereinstimmung mit dem Experiment scheint die zuerst von J. Becquerel aufgestellte rein empirische Gleichung:

$$J^{-x} = a + bt,$$

wo  $a$  und  $b$  für jedes Material charakteristische Konstanten sind; dagegen muß  $x$  für ein und dieselbe Substanz bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Werte annehmen. So ist z. B. für Balmainische Leuchtfarbe bei  $35^\circ$ :  $x = 3$ , bei  $22^\circ$ :  $x = 5$ ; bei  $0^\circ$ :  $x = 8$  einzusetzen. <sup>(88)</sup>

In Wahrheit existiert nach Lenard wohl selbst für eine einfache Bande eines Phosphors kein einfaches Abklingungsgesetz, vielmehr sind in der Regel an der Emission einer solchen Bande eine ganze Reihe verschieden gearteter Zentren mit verschiedener mittlerer Lebensdauer im erregten Zustande beteiligt, d. h. also mit verschiedenen Abklingungsperioden, deren jede einzelne sich durch eine  $e$ -Funktion darstellen läßt. Danach wäre die Gesamt-abklingungskurve als eine Superposition zahlreicher  $e$ -Funktionen anzusehen. Hieraus folgen auch ohne weiteres die wirklich beobachteten Unterschiede in der Abklingung eines nicht voll erregten Phosphors je nach der Erregungsart: bei kurz dauernder Bestrahlung und relativ großer Primärintensität werden nämlich hauptsächlich die rasch an- und abklingenden Zentren, bei länger anhaltender Bestrahlung dagegen erst auch die langsam abklingenden Zentren erregt. Freilich besteht selbst bei voller Erregung des Phosphors noch eine gewisse Verschiedenheit in der Form der Abklingungskurve, je nachdem ob diese Erregung schnell durch große oder langsamer durch geringere Primärintensität hervorgerufen wurde.

Die Abb. 11 bis 13 veranschaulichen die Abklingung eines typischen, lange nachleuchtenden Körpers, eines CaBi-Phosphors

nach Lenard; und zwar gibt Abb. 11 den sehr schnellen Abfall der Leuchtintensität  $J$  im Vergleich mit der sehr wenig sich ändernden Lichtsumme während der ersten Minute, in Abb. 12 sind sowohl  $J$  als die entsprechende jeweils noch vorhandene Licht-

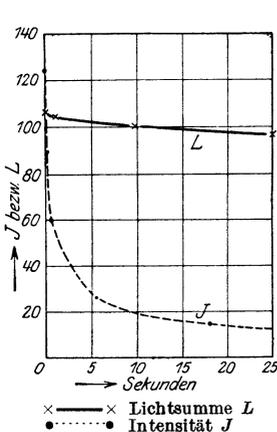


Abb. 11. Abklingen eines CaBi-Phosphors nach Lenard.

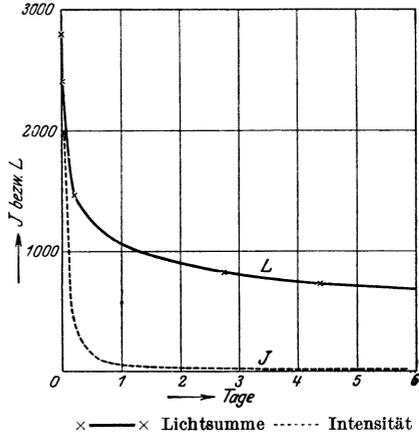


Abb. 12. Abklingen eines CaBi-Phosphors nach Lenard.

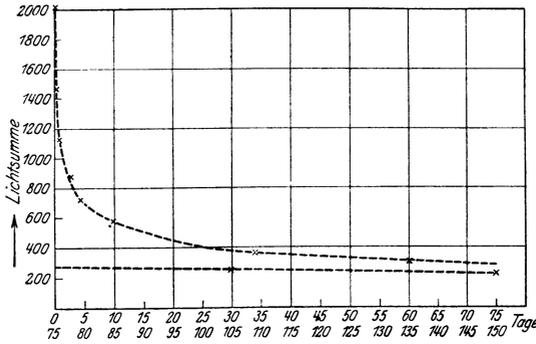


Abb. 13. Abklingen eines CaBi-Phosphors nach Lenard.

summe  $L$  im Verlaufe von acht Tagen als Funktion der Zeit dargestellt; Abb. 13 endlich gibt — der Übersichtlichkeit halber für  $L$  allein — die Fortsetzung der Kurve Abb. 12 über die lange Periode von 150 Tagen: man sieht, daß hier die Abnahme von  $L$  eine sehr geringe geworden ist, was einer minimalen Leucht-

intensität entspricht; doch kann diese natürlich jederzeit durch Beschleunigung der Abklingung, etwa durch Erhitzung verstärkt werden. <sup>(114)</sup>

Bei einigen sehr rasch abklingenden Substanzen, deren Nachleuchten nur mit Hilfe des Phosphoroskops beobachtet werden kann, scheint die Abklingungskurve einen prinzipiell anderen Verlauf zu nehmen, indem sie, statt sich asymptotisch der Nullachse zu nähern, gegen Schluß zu immer steiler wird; das gilt für die Uranylsalze, aber auch für einige andere natürlichen Minerale, so den Kalzit, und dieses anormale Verhalten wird dadurch besonders auffallend, daß die Substanzen durch Röntgenstrahlen zur Emission genau derselben Phosphoreszenzbanden erregt werden können, aber mit beträchtlich längerer Nachleuchtdauer und mit durchaus normalem Abklingungsprozeß. Für die Deutung solcher Erscheinungen fehlt noch jede Erklärungsmöglichkeit. <sup>(146) 149) (154) (233) (235)</sup>

**Einfluß der Konzentration.** Da es sich bei den hier besprochenen photolumineszierenden Stoffen meistens um Lösungen<sup>1)</sup> handelt, existiert in Hinsicht auf die Helligkeit der emittierten Strahlung neben der Intensität der Primärbeleuchtung noch eine zweite charakteristische Variable: die Konzentration der wirksamen Substanz in der Lösung. Hier zeigt es sich zum mindesten für die beiden Gruppen, über die bisher allein quantitative Untersuchungen vorliegen, nämlich die Erdalkalisulfidphosphore und die ihnen analogen Körper einerseits und die Lösungen organischer Verbindungen andererseits, daß bei geringer Konzentration die emittierte Energie der Konzentration proportional ist, d. h. also — insoweit die Absorption der wirksamen Strahlung nicht von den neutralen Molekülen des umgebenden Mediums herrührt: es wächst sowohl die Absorption proportional mit der Zahl der vorhandenen Moleküle, als auch: es ist die emittierte Energie der absorbierten proportional, der Nutzeffekt ist konstant. Quantitativ geprüft ist dies Gesetz z. B. für Rhodamin in Wasser bei Konzen-

---

<sup>1)</sup> Wie Lenard betont, liegt eine gewisse Härte darin, die ganz unhomogene Verteilung der wirksamen Metallatome in den Erdalkalisulfiden und ähnlichen phosphoreszierenden Substanzen als „feste Lösungen“ zu bezeichnen. Da es jedoch schwierig ist, für den wirklichen Zustand solcher Verbindungen einen passenden Namen anzugeben, sei der Kürze halber diese Ausdrucksweise hier beibehalten.

trationen zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-6}$ .<sup>(119)</sup> <sup>(133)</sup> Steigert man jedoch die Konzentration immer mehr, so wird ein Optimum der Emissionsintensität (bei konstanter Erregungsbeleuchtung) erreicht, und dann nimmt sie nicht nur relativ, sondern absolut wieder ab. Bei phosphoreszierenden Körpern liegt für ein und dieselbe Substanz das Optimum je nach dem Beobachtungszeitpunkt bei ganz verschiedenen Konzentrationen, es wird für die langsam abklingenden Zentren viel früher erreicht als für die nur momentan leuchtenden (s. Abb. 14).<sup>(114)</sup> Das erklärt sich daraus, daß bei größerer Dichte des wirksamen Metalls sich nur noch die letzteren zu bilden vermögen, so daß also auch die den ersteren zukommenden besonderen Absorptionsbanden nicht weiter hervortreten. Dagegen gilt bei den fluoreszierenden Substanzen im allgemeinen das Beer'sche Gesetz — die Absorption wächst auch bei hoher Konzentration proportional mit dieser, hier handelt es sich also um eine tatsächliche starke Abnahme der Emissionsfähigkeit, analog wie bei Dämpfen von zu hoher Dichte. So ist an

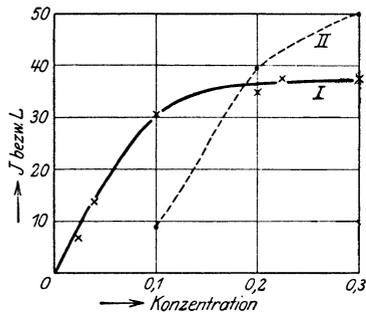


Abb. 14. Abhängigkeit der Lumineszenzstärke von der Konzentration (CaBi-Phosphor nach Lenard).

- I. Nachleuchten gemessen durch die Lichtsumme  $L$
- II. Fluoreszenzhelligkeit während der Erregung

einer gesättigten Lösung von Fluoresceinnatrium überhaupt keine Fluoreszenz wahrzunehmen, auch nicht an der vom erregenden Strahl getroffenen Oberfläche; erst bei 25facher Verdünnung ungefähr sind die ersten Spuren von Lichtemission zu erkennen.<sup>(187)</sup> Ebenso verlieren die Erdalkaliphosphore ihre Lumineszenzfähigkeit vollständig, wenn man den Gehalt an wirksamem Metall über ein gewisses Maß steigert.

Andererseits läßt sich das Auftreten von Photolumineszenz bis zu sehr geringen Konzentrationen hinab verfolgen. Die kleinsten, sonst kaum noch nachweisbaren Spuren von Verunreinigungen vermögen Fluoreszenz zu verursachen, und es steht zu erwarten, daß in vielen Fällen die einem Körper zugeschriebene Leuchtfähigkeit in Wahrheit durch unbekannte minimale Zusätze ver-

ursacht wird — wie das etwa für die Erdalkaliphosphore, zahlreiche Mineralien, auch aromatische Verbindungen, schon nachgewiesen wurde. Die am weitesten getriebenen quantitativen Messungen zeigen, daß man die von  $10^{-14}$  g Fluorescein pro ccm Wasser hervorgerufene Fluoreszenz noch mit Sicherheit wahrnehmen kann; bei dieser Verdünnung befinden sich nur noch einige tausend Moleküle im Kubikzentimeter.

**Spektrale Lage der Lumineszenzbanden.** Im Gegensatz zu den Gasen treten bei flüssigen und festen Substanzen wie in den Absorptionsspektren auch in der Emission an die Stelle scharfer Linien mehr oder weniger verwaschene Banden, als eine Folge der Störungen in den stationären Elektronenbahnen durch die Nähewirkung fremder Moleküle. Der Elementarprozeß muß zwar auch hier wieder als streng monochromatisch angesehen werden, nur sind eben im Ablauf der einzelnen Prozesse relativ große Verschiedenheiten möglich. In manchen Fällen, so bei den Uranylsalzen, ziehen sich bei tiefen Temperaturen die Banden in ziemlich scharfe Linien zusammen, wobei es sich zeigt, daß jede anscheinend kontinuierliche Bande sich aus zahlreichen sehr viel schmaleren Einzelbanden zusammensetzt. Aber auch wo dies nicht der Fall ist, wie bei den Erdalkalisulfidphosphoren oder vielen Lösungen von Benzolderivaten, werden bei Abkühlung die Banden, die übrigens gleichfalls meist Andeutungen einer Struktur erkennen lassen, merklich enger. Ausnahmen von dieser Regel, wie z. B. im Fall des Resorufins, dessen Emissionsbande unterhalb  $-165^{\circ}$  sich wieder merklich zu verbreitern scheint, sind wohl durch das Auftreten neuer benachbarter Banden zu erklären. Gleichzeitig tritt häufig eine spektrale Verschiebung der Banden nach kleineren Wellenlängen bei Temperaturerniedrigung auf (Abb. 15 u. 16).<sup>(154)</sup> Gesetzmäßigkeiten, die sich auf den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der Lumineszenzbanden und der Konstitution der leuchtenden Substanzen beziehen, können, da es sich dabei immer nur um Regeln für kleine Gruppen von Körpern handelt, besser in den betreffenden Einzelkapiteln besprochen werden.

Der größte Teil der bisher untersuchten Photolumineszenzbanden liegt im sichtbaren Gebiet, doch ist die Zahl der im Ultraviolett liegenden vermutlich nicht geringer; dagegen ist ultrarote Photolumineszenz nur in seltenen Fällen gefunden worden — die

obere Grenze bildet eine Bande des CaNi-Sulfidphosphors bei etwa  $915 \mu\mu$ . (163) (164)

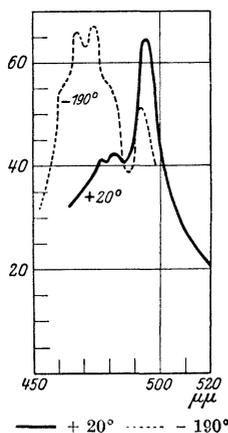


Abb. 15. Fluoreszenzbande eines SrBiNa-Phosphors.

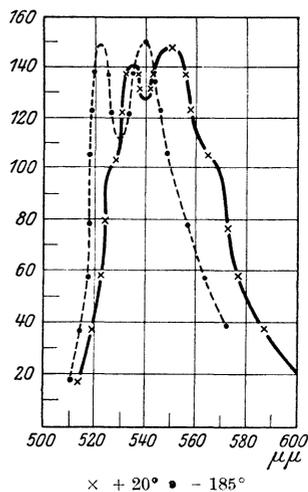


Abb. 16. Fluoreszenz von Fluorescein in alkoholischer Lösung.

**Absorption und Erregung.** In Übereinstimmung mit den quantentheoretischen Überlegungen, die in den ersten Kapiteln ausführlich behandelt wurden, muß die Frequenz des erregenden Lichtes immer ebenso groß oder größer sein als die der Lumineszenzstrahlung; das letztere ist der Fall, wenn — wie wir es hier im allgemeinen annehmen müssen — der Emissionsvorgang nicht einfach die Umkehrung des Absorptionsvorganges ist, sondern ein Teil der aufgenommenen Energie auf andere Weise verbraucht wird. Eine Abweichung von diesem Gesetz ist nur insoweit möglich, als bei der Emission noch innere Wärmeenergie des Moleküls zur Verfügung steht: so erklärte sich das Auftreten von Gliedern negativer Ordnung in den Resonanzspektren. Diese jetzt erst auf Grund theoretischer Voraussetzungen hergeleiteten Gesetzmäßigkeiten sind in der Hauptsache empirisch bereits sehr viel früher aufgefunden worden und bilden den Inhalt der „Stokeschen Regel“. Eine gewisse Verwirrung hat hier jedoch die Einführung der sog. „Erregungsverteilung“ angerichtet, als eines besonderen für die lumineszenzfähigen Körper charakteristischen Begriffes. Die Stokesche Regel wurde ursprünglich in der

strengen Form ausgesprochen: die Wellenlänge des erregenden Lichtes ist immer kleiner als die des erregten. Als sich dann zahlreiche Ausnahmen herausstellten, die wir jetzt als durch die Energie der Wärmebewegung verursacht ansehen, modifizierte man den Satz dahin: die Erregung ist innerhalb eines bestimmten Spektralgebietes möglich, das sich wohl mit dem Gebiet der Emissionsbande überschneiden kann, aber der Schwerpunkt der Emissionsbande liegt immer bei größeren Wellenlängen als derjenige der „Erregungsverteilung“. Was nun in älteren Arbeiten als Erregungsverteilung angegeben wird, ist fast ausnahmslos eine Überlagerung der zufälligen Energieverteilung im Spektrum des erregenden Lichtes und der Absorptionsbanden der leuchtenden Substanz. Wenn man aber für alle Wellenlängen die Intensität des einfallenden Lichtes auf dieselbe Einheit reduziert und die Wirkung dann auf die Menge der absorbierten Energie bezieht, zeigt es sich, daß kaum noch von einer spezifischen Erregungsfähigkeit einer bestimmten Lichtart die Rede sein kann.

Sehr deutlich tritt dies in der Abb. 17 hervor, die einen der wenigen quantitativ ganz durchphotometrierten Fälle nach Nichols und Merrit wiedergibt: I ist die Absorptionskurve des Eosins in wässriger Lösung; II die Fluoreszenzbande; III die scheinbare Erregungsverteilung bei Bestrahlung mit dem spektral zerlegten Licht einer Nernstlampe; endlich IV das spezifische Erregungsvermögen der einzelnen Wellenlängen bezogen auf gleiche absorbierte Energie. Die letzte Kurve zeigt keinerlei selektive Maxima, sie läuft beinahe parallel der Abszissenachse, sogar mit einem schwachen Anstieg nach den langen Wellen zu. Ein solcher Anstieg wäre nach der Quantentheorie zu erwarten, da ja die Anzahl der Quanten bei gleicher absorbierter Energie mit wachsender Wellenlänge größer wird. Da jedoch im Gebiet der längeren Wellen die absolute Erregungsstärke wegen der sehr geringen Absorption ihrerseits sehr klein wird, scheint das Ergebnis einigermaßen unsicher, seine Richtigkeit wird auch von anderer Seite bestritten<sup>(317)</sup>; vielmehr soll für eine Reihe von alkoholischen Farbstofflösungen, darunter auch Eosin, das spezifische Erregungsvermögen des Lichtes, bezogen auf gleiche absorbierte Energie und nicht auf die gleiche Zahl absorbierter Quanten, im Spektralbereich von 420—580  $\mu\mu$  konstant sein. Für die Zuverlässigkeit der Messungen von Nichols und Merrit spricht dagegen wieder

die Angabe, daß ganz allgemein innerhalb einer Absorptionsbande eine Strahlungsart die Fluoreszenz relativ desto stärker erregt, je weniger sie absorbiert wird; das wird im Zusammenhang mit dem Einfluß der Konzentration auf die Fluoreszenzhelligkeit dahin gedeutet, daß die Erregung desto eher zur Lichtemission führt, je geringer die Konzentration nicht der erregungsfähigen, sondern der wirklich erregten Moleküle ist, d. h. daß gerade deren allzu große gegenseitige Annäherung die Emission stört. (105) Da die Abweichung der Kurve III von I ganz durch die nach violett rasch

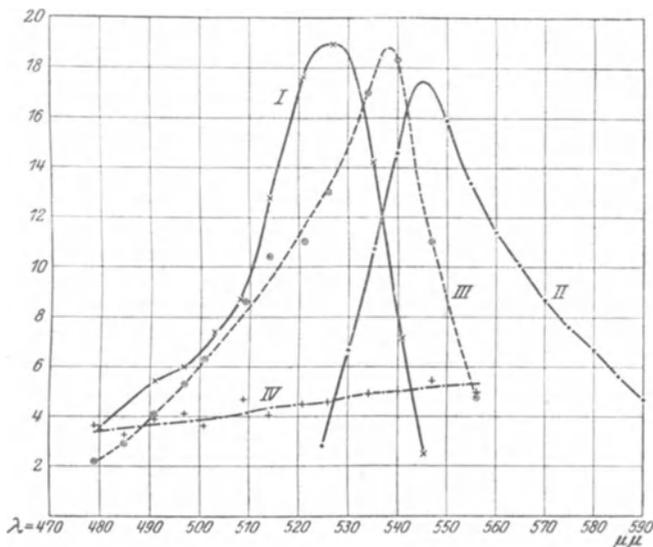


Abb. 17. Eosin in wässriger Lösung.

× Absorptionsspektrum. ⊙ Unkorrigierte Erregungsverteilung bei Erregung mit dem spektral zerlegten Licht einer Nernstlampe. + Erregungsverteilung bezogen auf gleiche absorbierte Energie. ● Fluoreszenzspektrum.

abfallende Energieverteilung im Spektrum der Nernstlampe verursacht wird, sieht man aber auf alle Fälle, daß hier eine besondere Erregungsverteilung als etwas vom Absorptionsspektrum zu Unterscheidendes nicht vorhanden ist. Besonders muß noch betont werden, daß die Emissionsbande, unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes, immer dieselbe bleibt. (152)

Etwas anders liegt die Sache, wenn in einem lumineszenzfähigen Körper nebeneinander verschiedene Molekülarten existieren, die, sei es spektral, sei es in anderer Beziehung, verschieden-

artige Lumineszenzbanden emittieren und auch ungleiche Absorptionsbanden besitzen. Dann wird in Wahrheit auch wieder die Erregungsverteilung für jede einzelne Molekülsorte mit deren besonderem Absorptionsspektrum koinzidieren; betrachtet man aber den Körper als Ganzes, so wird von seinen verschiedenartigen Emissionsbanden die eine nur in dieser, die andere nur in jener Absorptionsbande oder Gruppe von Absorptionsbanden erregt werden, und so scheint es hier rationell, doch, wie es z. B. L e n a r d für die Erdalkaliphosphore tat, die Bezeichnung der Erregungsverteilung einzuführen: denn nicht im ganzen Absorptionsgebiet der Substanz, sondern nur in bestimmten Teilen desselben kann die einzelne Lumineszenzbandenart erregt werden.

Allgemein aber gelten hinsichtlich der Stokes'schen Regel nunmehr folgende zwei Gesichtspunkte: einmal muß aus energetischen Gründen die Wellenlänge des erregenden Lichtes geringer sein als die des erregten, wobei gewisse nicht allzu große Überschreitungen dieser Grenze infolge der inneren Wärmeenergie der Moleküle vorkommen können; soweit aber die Strahlen überhaupt erregend wirken, ist ihre spezifische Wirkungsfähigkeit immer dieselbe. Dagegen liegen zweitens wohl bei allen photolumineszenzfähigen Substanzen Gebiete starker optischer Absorption bei kleineren Wellenlängen als die Lumineszenzbanden; daher kommt es, daß die absolute Erregungsfähigkeit des Lichtes sehr schnell abnimmt, wenn man von kürzeren Wellen her zu den Frequenzen der Emissionsbande selbst übergeht.

**Emissionsbanden und Absorptionsbanden.** Obschon eine klare Gesetzmäßigkeit noch nicht angegeben werden kann, steht es außer Zweifel, daß zwischen den Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzbanden einerseits und den Absorptionsbanden andererseits ein enger Zusammenhang besteht. Unter ähnlich konstituierten Benzolderivaten sind diejenigen, die lebhaft fluorescieren, stets durch eine starke Selektivität in der Absorption ausgezeichnet, die bei den nicht fluoreszenzfähigen fehlt; und häufig ist die Struktur in den Banden der Emission und Absorption ganz analog. Das gilt auch für die mit aromatischen Substanzen aktivierten Borsäurephosphore. An den Erdalkaliphosphoren lassen sich je nach der Herstellungsart die einzelnen Phosphoreszenzbanden vorzugsweise „herauspräparieren“ und gleichzeitig treten dann immer auch ganz bestimmte wohl definierte Absorptionsbanden auf — daß

die Lenard'schen „Dauererregungsbanden“ mit Absorptionsbanden der Substanz identisch sind, hat zuerst Walter bewiesen (Tab. 12). Beim Rubin aber erscheint das aus relativ sehr schmalen Banden bestehende Fluoreszenzspektrum als eine direkte Umkehrung des Absorptionsspektrums. Nur enthält dieses neben den linienartigen Banden noch mitten zwischen ihnen, aber offenbar nicht zu ihnen gehörend, eine breite verwaschene Bande, die in der Emission keine Rolle spielt; dagegen kann in der verwaschenen Bande absorbiertes Licht die Fluoreszenzemission der schmalen Banden erregen. Ähnlich sind die Verhältnisse bei den Uranyl-salzen<sup>1)</sup>.

Tabelle 12.

Phosphor	Maximum		Minimum	
	der Erregung	der Absorption	der Erregung	der Absorption
CaBi	420 $\mu\mu$	415 $\mu\mu$	385 $\mu\mu$	390 $\mu\mu$
SrBi	440	430	395	400
BaB	460	450	420	420

Stark hat die Hypothese aufgestellt, daß zum mindesten auch für die fluoreszierenden organischen Substanzen in Wahrheit Absorptionsbanden und Emissionsbanden genau zusammenfallen. Die tatsächlich stets beobachtete Verschiebung des Fluoreszenzmaximums gegenüber dem Erregungs- bzw. dem Absorptionsmaximum soll dadurch erklärt werden, daß die Wellenlängen, die dem wahren Maximum der Emission entsprechen, im Inneren der Substanz auch am stärksten absorbiert werden, so daß sie nicht imstande sind, dieselbe zu verlassen. Stark nennt dies „latente“ Fluoreszenz. Andererseits verdanken die durch innere Absorption weniger geschwächten Frequenzen dem Umstand, daß die der latenten Fluoreszenz angehörenden Strahlen bei ihrer Absorption immer wieder das totale Fluoreszenzspektrum hervorrufen, eine dauernde Verstärkung ihrer Intensität. Diese beiden Überlegungen sind fraglos zutreffend und erklären auch die häufig beobachtete Abhängigkeit der Fluoreszenzfarbe von der Konzentration und der Schichtdicke der leuchtenden Substanz. Doch läßt sich nicht recht einsehen, warum hierdurch das Maximum der Emission stets nach längeren und nicht ebensogut nach kürzeren Wellenlängen

<sup>1)</sup> Einzelheiten über diese Fragen werden in den folgenden Kapiteln mitgeteilt.

verschoben werden sollte; eher müßte man eine Wirkung erwarten ähnlich der Linienumkehr in leuchtenden Gasen. Eine solche Aufspaltung einer einfachen Fluoreszenzbande in zwei Teilmaxima infolge von Selbstumkehr ist tatsächlich auch beobachtet worden. Und schon die Kurven der Abb. 17, noch mehr aber Fälle wie die des Äsculins, dessen Absorption in wässriger Lösung oberhalb  $450 \mu\mu$  überhaupt nicht mehr merklich ist, und das im ganzen Blau und selbst im Violett noch gut durchsichtig ist, während das Fluoreszenzmaximum bei  $460 \mu\mu$  liegt, scheinen der Starkschen Auffassung entschieden zu widersprechen.

**Auslöschung und Tilgung von Phosphoreszenz.** Ebenso wie durch Licht gewisser Wellenlängen Phosphoreszenz hervorgerufen werden kann, sind bestimmte Teile des Spektrums imstande, die einmal erregte sekundäre Emission zu schwächen bzw. auszulöschen. Dies gilt jedoch nur für die eigentliche Phosphoreszenz, nicht für die Fluoreszenz während der Bestrahlung, also nach der Lenard'schen Bezeichnungsweise nicht für die Momentan-, sondern nur für die Dauerprozesse; und auch in diesen wieder sind die Zentren größter Dauer hauptsächlich ausgezeichnet. Die Fähigkeit, Phosphoreszenz auszulöschen, besitzen anscheinend stets die roten und angrenzenden ultraroten Strahlen, doch dehnt sich die Wirkung häufig über das gesamte sichtbare Spektrum bis ins Ultraviolett hinein aus; dabei treten dann an einzelnen Stellen des Spektrums Maxima und Minima des Effektes auf, die anscheinend auch wieder mit den besonderen Absorptionsverhältnissen zusammenhängen<sup>1)</sup>. So wird die Phosphoreszenz des Flußspates ziemlich gleichmäßig durch die Strahlen des ganzen ultraroten und sichtbaren Gebietes ausgelöscht; dagegen zeigt die Auslöschungsverteilung der Erdalkaliphosphore, des Zinksulfids und anderer im allgemeinen an der Grenze des Ultrarot zwei relative Maxima und steigt dann weiter nach dem Violett hin stark an; in der Richtung nach längeren Wellen zu hat sie gewöhnlich ein ziemlich scharf begrenztes Ende, so daß noch langwelligeres Ultrarot (etwa oberhalb  $1,5 \mu$ ) den Effekt nicht mehr hervorruft. Für verschiedene Banden derselben Substanz ist wie die Erregungsverteilung so auch die Auslöschungsverteilung eine andere, doch ist sie unabhängig von der Frequenz des Lichtes, mit der die

<sup>1)</sup> Siehe weiter unten.

Bande hervorgerufen worden ist. Im Gebiet kürzerer Wellenlängen überlagert sich in der Regel Erregung und Auslöschung, so daß die gleichen Strahlen, die den noch nicht erregten Phosphor zum Leuchten bringen, auf denselben Phosphor im Zustand voller Erregung auslöschend wirken.

Die Auslöschung ist unter Umständen begleitet von einem kurzen hellen Aufleuchten der betreffenden Bande, und da dies durchaus an das beschleunigte Abklingen eines Phosphors bei Erwärmung erinnert, glaubte zunächst Becquerel bei der Entdeckung des Phänomens und nach ihm einige andere, daß es sich beide Male um die nämliche Erscheinung handelt, hier also etwa um eine „molekular-lokale Temperaturerhöhung“. In Wahrheit sind aber die Verhältnisse komplizierter. Die Auslöschung ist nämlich durchaus nicht immer von jener „Anfachung“ begleitet, vor allem im ersten Teil der Abklingungsperiode, in der wesentlich die Zentren kürzerer Dauer mitwirken, fehlt diese häufig; Leonard unterscheidet daher prinzipiell zwischen „Tilgung“ und „Ausleuchtung“. Bei der letzteren bleibt die totale ausgestrahlte Energie dieselbe, während bei der ersteren ein Teil der Lichtsumme — wenigstens für die betreffende Bande — verlorengeht; wie diese Energie in anderer Form wieder auftritt, darüber ist noch nichts bekannt. Genauere Untersuchungen haben gelehrt, daß auch die spektrale Verteilung für die Tilgung und die Ausleuchtung nicht identisch ist: die vorhin erwähnten selektiven Maxima gehören der Tilgungsverteilung an, die Kurve der Ausleuchtungsverteilung reicht meist weiter ins Ultrarot und verläuft dann im Sichtbaren ohne derartige Singularitäten. Der diesen Erscheinungen im einzelnen zugrundeliegende Mechanismus ist noch ziemlich unklar, doch ist das folgende im Auge zu behalten <sup>(87)</sup> <sup>(109)</sup> <sup>(113)</sup>.

**Fluoreszenzabsorption.** Ganz allgemein hat das erregte Molekül optisch nicht mehr dieselben Eigenschaften wie das unerregte; sein Absorptionsspektrum ist ein anderes geworden und die Absorption von Licht in dem erregten Molekül muß, auch wenn es sich beide Male um die gleiche Frequenz handelt, ganz andere Wirkungen hervorrufen als vorher im unerregten Zustand <sup>(111)</sup> <sup>(117)</sup>. Bei sehr rasch erfolgender Rückkehr in den Normalzustand, also etwa bei den schnell abklingenden Fluoreszenzprozessen in Gasen oder in Flüssigkeiten, macht sich dies nach außen nicht weiter

bemerkbar. Die Zahl der erregten Moleküle ist dann im Verhältnis zur Gesamtzahl so klein, daß sie bei der ja immer nur als Integral-effekt zu beobachtende Absorption gar keine Rolle spielt. Wenn aber eine Absorptionsbande einer gegebenen Substanz nur von einer bestimmten Molekülsorte herrührt, die von vornherein in nicht sehr großer Menge vorhanden ist und die überdies, einmal in den erregten Zustand versetzt, sich nur sehr langsam wieder zurückbildet, so muß eben infolge des Absorptions- oder des mit diesem vollkommen identischen Erregungsprozesses die betreffende Absorptionsbande geschwächt werden, evtl. ganz verschwinden. Lenard hat hierfür die Bezeichnung „erregende Absorption“ eingeführt. In dem erregten Zustand besitzt das Molekül wiederum bestimmte Absorptionsbanden; wieso das Molekül, wenn in diesem Licht absorbiert wird, in den Normalzustand zurückkehrt, wurde im 1. Kapitel ausgeführt<sup>1)</sup>; gleichzeitig muß dann aber auch die für das erregte Molekül charakteristische „auslöschende Absorption“ verschwinden. Wenn vorher erwähnt wurde daß häufig dieselben Wellenlängen je nachdem erregend oder auslöschend wirken können, so ist das nun natürlich in der Weise zu verstehen, daß das betreffende Spektralgebiet dem Absorptionsspektrum sowohl des unerregten als des erregten Moleküls angehört, und je nachdem die Absorption in dem einen oder im anderen erfolgt, bewirkt sie Erregung oder Auslöschung. Erregende und auslöschende Absorption sind beide an Erdalkaliphosphoren wirklich beobachtet worden. <sup>(111)</sup>

Es ergibt sich nun ohne weiteres, daß die Suche nach der sog. „Fluoreszenzabsorption“ erfolglos bleiben mußte. Eine irrümliche Analogie zum Kirchhoffschen Gesetz führte zu der Erwartung, daß, wie eine leuchtende Flamme diejenigen Spektrallinien, die sie emittiert, auch absorbiert, so auch eine fluoreszenzfähige Substanz die Wellenlängen ihres Emissionsspektrums im erregten, leuchtenden Zustande stärker absorbieren sollte als im unerregten. Der Irrtum liegt darin, daß ja auch in der Flamme nicht den erregten Molekülen, etwa den eben emittierenden Na-Atomen die Absorption der *D*-Linien zuzuschreiben ist, sondern daß gleichzeitig in der Flamme eine weit größere Anzahl unerregter und darum für die *D*-Linien absorptionsfähiger Na-Atome vor-

---

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 8.

handen sind. Folgerichtig wäre demnach die Vermutung, daß die Absorptionsbanden der photolumineszierenden Körper stets mit den Emissionsbanden zusammenfallen sollten, wie das von Stark angenommen wird. Daß dies im allgemeinen nicht zutrifft, liegt an der besonders komplizierten Konstitution der hier in Betracht kommenden Moleküle; hierauf sowie auf eine gewisse Ähnlichkeit dieses Verhaltens mit den im Gebiet der Röntgenstrahlen beobachteten Erscheinungen wurde schon im Einleitungskapitel hingewiesen. Über die tatsächliche Existenz einer Fluoreszenzabsorption hat längere Zeit eine ziemlich lebhafte Kontroverse bestanden, bis schließlich alle im positiven Sinne gedeuteten Resultate als durch Versuchsfehler vorgetäuscht nachgewiesen worden sind. <sup>(80)</sup> <sup>(89)</sup> <sup>(239)</sup> Den schärfsten direkten Beweis für ihr Nichtvorhandensein hat J. Becquerel erbracht, indem er zeigte, daß der Brechungsexponent und somit auch der Absorptionskoeffizient des Rubins bis in die unmittelbare Nachbarschaft seiner außerordentlich schmalen Fluoreszenzlinien hinein ganz unabhängig davon ist, ob der Rubin zum Leuchten erregt ist oder nicht. <sup>(18)</sup>

**Photoeffekt und Ionisation.** Während in einem Gas Resonanzpotential und Ionisierungsspannung prinzipiell verschiedene Größen sind und daher auch die bloße Erregung der Resonanzstrahlung niemals Ionisierung zur Folge haben kann, liegen bei festen Körpern die Dinge wesentlich anders. Hier erfolgt die vollständige Abtrennung eines Elektrons, wenn es nur aus seiner normalen Bahn entfernt worden ist, sehr viel leichter, wie das schon durch die an manchen Metallen bis ins Ultrarot hineinreichende lichtelektrische Wirkung bewiesen wird. Auf einen möglichen inneren Zusammenhang zwischen lichtelektrischer Empfindlichkeit und Photolumineszenzfähigkeit haben zuerst Elster und Geitel hingewiesen; sie fanden, daß sowohl fluoreszierende natürliche Minerale als manche künstliche Phosphore, z. B. Balmainsche Leuchtfarbe, in relativ hohem Grade photoelektrisch erregbar sind. Weiter behandelt wurde die Frage von Lenard und seinen Mitarbeitern gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Erdalkaliphosphore. Es zeigte sich, daß alle diese Körper nicht nur unter der Wirkung sichtbaren Lichtes Elektronen emittieren, sondern daß die langwellige Grenze der lichtelektrischen Erregbarkeit desto mehr nach dem roten Ende des Spektrums zu verschoben ist,

je weiter die Phosphoreszenz-Erregungsbanden sich ins Gebiet langer Wellen erstrecken: die Spektralbereiche, innerhalb deren beide Phänome hervorgerufen werden können, scheinen, wie durch die Tabelle 13a illustriert wird, zusammenzufallen. Schließlich ist es auch gelungen für zwei Phosphore verschiedener Zusammensetzung ( $\text{CaBi}\alpha$  und  $\text{SrBi}\alpha$ ) in der Erregungsverteilung der äußeren lichtelektrischen Wirkung selektive Maxima nachzuweisen, die spektral mit den Maximis in den Kurven der Phosphoreszenzerregung koinzidieren (Tab. 13b).<sup>(275)</sup> Hierzu kommt noch, daß die einzelnen Bestandteile der Phosphore, die, jeder für sich genommen, nicht phosphorescieren, auch nicht im Sichtbaren lichtelektrisch empfindlich sind, und daß es überhaupt außer den am stärksten oxydablen reinen Metallen sonst keine Körper

Tabelle 13a.

Name des Phosphors	Lichtelektrische Stromstärke in willkürl. Einheiten					Ungefähre Grenzwellen- länge der Phospho- reszenz- erregbarkeit
	Ungefähre Wellenlänge in $\mu\mu$					
	300—480 (blauviolett)	360—600 (blaugrün)	> 470 (Fluoreszenz- gelatinefilt.)	> 500 (gelb)	> 600 (rot)	
$\text{BaCuLi}_1\text{BO}$	35	60	22	15	0	520 $\mu\mu$
$\text{BaBiK}_2\text{O}_{11}$	42	60	18	4	0	520
$\text{SrBiNa}$ . . . . .	35	45	8	0	0	470
$\text{CaBiNa}$ . . . . .	70	83	0	0	0	440
$\text{CaPbNa}$ . . . . .	60	45	0	0	0	370

Tabelle 13b.

Name des Phosphors	Selektive Maxima in der Erregung ( $\lambda$ in $\mu\mu$ )			
	Lichtelektrische Wirkung		Phosphoreszenz	
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$d_1$	$d_2$
$\text{CaBi}\alpha$	428	332	434	336
$\text{SrBi}\alpha$	461	357	450	338

geben dürfte, die bei Bestrahlung mit so langwelligem Licht Photoelektronen aussenden; insbesondere aber sind nichtfluoreszierende Verbindungen von Metallen mit stark elektronegativen Elementen wie Schwefel oder Sauerstoff, die stets Bestandteile der Phosphore bilden, nur im äußersten Ultraviolett lichtelektrisch erregbar.<sup>(117)</sup>

Wenn nun aber auch diese Parallelität den Ausgangspunkt für die lichtelektrische Theorie der Photolumineszenz gebildet hat,

so ist es gleichwohl keine notwendige Folgerung aus dieser Theorie, daß das Auftreten sekundärer Lichtemission stets von einer nach außen wahrnehmbaren Elektronenemission begleitet sein müßte. Denn die jene hervorrufenden Photoelektronen sollen ja nach Lenards Anschauung, sofern sie nicht sofort zurückkehren (Momentanprozeß), nach ihrer Abspaltung vom „wirksamen“ Atom an einem anderen Atom des gleichen Zentrums oder im Bohrschen Sinne: auf einer anderen möglichen Bahn im Molekül selbst festgehalten werden, verlassen also nicht einmal die Sphäre des eigenen Molekülkomplexes. Anscheinend werden nur vereinzelt Elektronen durch die ihnen mitgeteilte Energie so weit aus dem Anziehungsbereich ihres Moleküls hinausgeführt, daß sie imstande sind, die Oberfläche der lumineszierenden Substanz zu verlassen.

Natürlich kommen für einen äußeren Photoeffekt nur die unmittelbar an der Oberfläche gelegenen Moleküle in Betracht, während die Erregung auch in tieferen Schichten vor sich gehen kann. Das Freiwerden von Elektronen im Innern müßte sich durch Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit geltend machen. Eine solche ist nun im allgemeinen nicht oder doch nur in geringem Grade zu beobachten, weil ja die lichtelektrisch empfindlichen Substanzen meist an sich schon gute Leiter sind. Sie wird dagegen an manchen Halbleitern und Isolatoren — darunter wiederum die Erdalkaliphosphore, die Zinkblende und ähnliche Körper — unter Umständen sehr bedeutend, und zwar hat diese Wirkung ebenfalls ein stark ausgeprägtes Maximum bei den Wellenlängen, die auch für die Hervorrufung der Phosphoreszenz vorzüglich in Betracht kommen, also bei den Wellenlängen der erregenden Absorption. Am voll erregten Phosphor verschwindet der Effekt, dann aber vermögen die Wellenlängen der „auslöschenden Absorption“, die an der unerregten Substanz ganz wirkungslos sind, die elektrische Leitfähigkeit zu steigern. Es ist also nicht so, daß die bei der Erregung abgespaltenen Elektronen frei werden und dann beliebig den elektrischen Kraftlinien zu folgen vermögen, vielmehr gelangen sie alsbald in eine neue, ebenfalls verhältnismäßig stabile Lage. Nur während sie sich auf dem Wege von der unerregten auf die erregte Bahn oder umgekehrt von dieser nach jener befinden, können sie von einem starken äußeren elektrischen Feld erfaßt und aus dem Molekülverband losgerissen werden. Umgekehrt kann aber auch durch plötzliches Anlegen eines

hohen Feldes an einen erregten Phosphor die Abklingung beschleunigt werden, gerade wie durch die Bestrahlung mit auslöschendem Licht: es erfolgt ein Aufblitzen der Phosphoreszenz und in der nachfolgenden Periode eine merkliche Schwächung der Intensität. Da sich dieser Effekt ohne neue Erregung mehrmals wiederholen läßt, werden offenbar nicht alle Elektronen der erregten Zentren vom Felde erfaßt und aus ihrer „erregten Bahn“ losgelöst; und da diese Loslösung ein Aufleuchten zur Folge hat, d. h. eine Rückkehr in die Normalbahn, so werden offenbar wiederum nicht alle Elektronen, die auf dem Weg von der einen zur anderen stabilen Bahn sich befinden, durch das Feld ganz aus dem Molekül abgetrennt und in „Leitungselektronen“ verwandelt werden. Gerade diese Gruppe von Phänomenen erscheint als deutliches Zeichen dafür, wie sehr viel komplizierter die ganzen Prozesse hier verlaufen müssen als bei den relativ einfachen Vorgängen der Resonanzstrahlung. <sup>(71)</sup> <sup>(72)</sup> <sup>(73)</sup> <sup>(74)</sup>

Weniger leicht ist es für die andere Hauptgruppe der photolumineszierenden Substanzen, die fluoreszierenden organischen Verbindungen, einen Zusammenhang zwischen sekundärer Lichtemission und Photoeffekt nachzuweisen. Eine Schwierigkeit liegt darin, daß, während flüssige, etwa wässrige oder alkoholische Lösungen im allgemeinen die stärkste Fluoreszenz aufweisen, an Flüssigkeiten eine äußere lichtelektrische Elektronenemission bei Bestrahlung mit Wellenlängen oberhalb 200  $\mu\mu$  überhaupt nicht vorzukommen scheint<sup>1)</sup>. Effekte, die man früher an Lösungen von Anilinfarbstoffen gefunden zu haben glaubte, gehören tatsächlich den festen Körpern an, die sich mit der Zeit als kolloidale Häute an der Oberfläche ausscheiden. An den ungelösten Substanzen ist nun vielfach von Stark mit Sicherheit lichtelektrische Wirkung beobachtet worden, deren spektrale Erregungsgrenze mehr oder weniger mit dem langwelligen Ende der Fluoreszenzerregbarkeit für die gleichen Körper in Lösung zusammenfällt. Doch ist nicht zu vergessen, daß diese festen Substanzen meist nur sehr schwach, oft gar nicht fluorescieren, und daß andererseits im gelösten Zustand das Lösungsmittel für die Fluoreszenzfähigkeit selbst sowie für das Absorptionsspektrum von maßgebendem Einfluß ist; so erscheint es einigermaßen willkürlich, hier noch nach

<sup>1)</sup> Vermutlich, weil der in der Grenzschicht vorhandene Dampf die relativ langsamen Elektronen auffängt und so ihren Austritt verhindert.

quantitativen Zusammenhängen zwischen den Eigenschaften der gelösten und ungelösten Substanz zu suchen. Endlich ist es außer jedem Zweifel, daß die Fluorescenz-erregung mancher Lösungen in einem Spektralgebiet möglich ist, innerhalb dessen die betreffenden festen Körper sicher nicht lichtelektrisch empfindlich sind. Auch ein „innerer“ Photoeffekt, d. h. eine Ionisierung fluorescierenden flüssiger Lösungen bei Bestrahlung mit fluorescenz-erregendem Licht kann im allgemeinen mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden; manche im Sinne des erwarteten Effektes gedeuteten Resultate müssen durch andere Wirkungen erklärt werden. In erster Linie kommt hier eine Erhöhung der Leitfähigkeit infolge von Erwärmung oder auch eine an den Elektroden auftretende Polarisation in Betracht. Allerdings hat Volmer gezeigt, daß die Lösungen vieler aromatischer Substanzen in Hexan durch äußerst kurzwelliges Licht ( $\lambda < 220 \mu\mu$ ) stark ionisiert werden, doch führte er gleichzeitig den Nachweis, daß die in diesen Lösungen lebhaftere Fluorescenz hervorrufenden Strahlen größerer Wellenlänge keinerlei Steigerung der Leitfähigkeit verursachen. Um derartige Erscheinungen verständlich zu machen und doch die Vorstellung nicht aufzugeben, daß die Lichtemission die Rückkehr eines abgetrennten Elektrons in seine Ruhelage begleitet, hat J. Stark den Begriff der „partiellen Abtrennung“ des Elektrons mit unmittelbar darauffolgender Wiederanlagerung eingeführt und damit eine Idee vorweggenommen, die in weiter ausgeführter Form und allgemeinerer Anwendung in der Bohrschen Theorie eine Hauptrolle spielt. Denn der Übergang eines Elektrons von der stabilen auf eine äußere Quantenbahn ist ja nichts anderes als eine solche Lockerung oder eingeleitete Abtrennung dieses Elektrons.

Mit den zuletzt besprochenen Problemen hängt bis zu einem gewissen Grade die andere Frage zusammen, ob die Fluorescenzfähigkeit einer Lösung wächst, wenn durch irgendwelche Mittel ihre Ionisation bzw. Dissoziation vermehrt wird. Auch diese Frage ist experimentell noch nicht mit absoluter Sicherheit beantwortet, doch ist sie eher zu verneinen. Selbst Buckingham, der in erster Linie die Hypothese von der Parallelität zwischen Fluorescenzhelligkeit und Dissoziation verteidigt, muß zahlreiche Ausnahmen von der Regel zugeben, die er nur durch komplizierte Zusatzhypothesen zu erklären imstande ist. Nach Knoblauch sind in manchen Fällen Ionen, in anderen neutrale Moleküle

Träger der Fluoreszenz, und nur bei den ersteren wäre dann natürlich der Dissoziationsgrad für die Intensität der Lichtemission von Bedeutung. R. Meyer endlich bestreitet überhaupt jeden prinzipiellen Zusammenhang zwischen den beiden Erscheinungen, wobei er in sehr einleuchtender Weise darauf hinweist, daß in vielen Fällen die alkoholischen Lösungen bei gleicher Konzentration weit heller fluorescieren als die wesentlich stärker dissoziierten wässrigen Lösungen der nämlichen Körper. Und selbst in gar nicht dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Chloroform und Benzol, zeigen Chinin und seine Salze Fluoreszenz, deren Intensität gerade wie in wässriger Lösung mit wachsender Verdünnung zunimmt, hier aber sicher nicht wegen der gleichzeitig steigenden Dissoziation.<sup>(290)</sup> Analog scheint sich auch in festen Lösungen, z. B. in Gläsern, die Fluoreszenzhelligkeit mit der Ionisation bzw. der Leitfähigkeit in keiner Weise parallel zu ändern. Schließlich muß doch wohl betont werden, daß bei allen in Betracht kommenden Versuchen die Veränderung des Dissoziationsgrades durch Zusatz von irgendwelchen Basen oder Säuren oder durch Erwärmung herbeigeführt wurde und infolgedessen Veränderungen der Substanzen selbst oder doch der Löslichkeitsverhältnisse durchaus nicht unwahrscheinlich sein dürften.

**Photochemische Theorien.** Noch vor der Ausbildung der lichtelektrischen Erklärung und dann weiterhin auch noch in Konkurrenz mit ihr bestand die photochemische Theorie der Fluoreszenz, die gelegentlich immer wieder hervortritt und die in dem primär durch das Licht ausgelösten Vorgang eine chemische Umwandlung des betroffenen Moleküls sieht, in der Lichtemission aber nur eine Begleiterscheinung der chemischen Reaktion. Charakteristisch für diese Auffassung ist es, daß jedes einzelne Molekül immer nur einmal bei dem Prozeß mitwirken kann, nämlich im Moment seines Überganges von der ersten in die zweite Modifikation, es sei denn, daß im Laufe der Zeit eine spontane Rückbildung sich einstellt. Als bevorzugtes Beispiel eines solchen Vorganges wurde vor allem das Anthracen angeführt, das bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 250–400  $\mu\mu$  fluoresciert und gleichzeitig in Dianthracen übergeht, während im Dunkeln die rückwärts verlaufende Umwandlung in Anthracen vorherrscht. Auch sonst sind zahlreiche Substanzen bekannt, die unter der Einwirkung luminescenzerregender Strahlung chemisch verändert

werden. So wird, um nur einige Fälle zu erwähnen, das stark leuchtende grünliche Bariumplatincyannur durch Röntgenstrahlen teilweise in die gelbliche, nur wenig fluoreszenzfähige Krystallform übergeführt (sog. „Ermüdung“ von Leuchtschirmen). Das goldgelbe Diphenyloktatetren ( $C_{20}H_{18}$ ) wird durch kurzwelliges Licht zu lebhafter grüner Fluoreszenz erregt und geht gleichzeitig langsam in die isomere weiße Modifikation über; diese fluoresziert unter der Einwirkung der gleichen Strahlen intensiv blau, ohne sich weiter zu verwandeln oder sich zurückzubilden. <sup>(210)</sup> Andere Beispiele werden weiterhin zu nennen sein. Für sie alle müßte aber erst gezeigt werden, daß es gerade die zerfallenden bzw. sich neu bildenden Moleküle sind, denen die Lumineszenzemission zugeschrieben werden muß.

Daß dies nicht zutrifft, ist ohne weiteres dann klar, wenn es sich nachweisen läßt, daß nicht Licht des gleichen Spektralbereiches ausschließlich oder doch vorzüglich die chemische Umwandlung und das Leuchten auslöst, daß also die Erregungsverteilung beider Vorgänge nicht identisch ist. Das gilt z. B. für die durch aromatische Substanzen aktivierten Borsäurephosphore <sup>(317)</sup> oder für Zinksulfid <sup>(284)</sup>: in beiden Fällen liegt das Optimum der chemischen Wirkung, die durch Verfärbung unter gleichzeitiger Vernichtung der Lumineszenzfähigkeit sich bemerkbar macht, bei wesentlich kürzeren Wellenlängen als dasjenige der Lichterregung.

Für flüssige oder auch gelatinöse Lösungen von Benzolderivaten dagegen glaubte Perri n nachgewiesen zu haben, daß beide Effekte wirklich genau parallel verlaufen, und er begründete darauf neuerdings eine photochemische Theorie der Fluoreszenz im oben angedeuteten Sinne, der er — sie auf alle chemischen Reaktionen ausdehnend — eine noch sehr viel allgemeinere Bedeutung verlieh. <sup>(168)</sup> <sup>(169)</sup> Es hat sich aber zeigen lassen, daß die Entfärbung oder Zersetzung derartiger Lösungen, etwa von Eosin in Alkohol, durch das Licht wesentlich bedingt ist durch die Anwesenheit von Sauerstoff in bestimmter Konzentration <sup>(320)</sup> oder daß bei Zusatz von Alkali <sup>(296)</sup> eventuell ganz andere Verwandlungsprodukte entstehen als ohne eine solche Zumischung, ohne daß hierdurch die Fluoreszenzfähigkeit der Lösung merklich verändert würde. Auch geht für verschiedene Lösungen das Tempo der Umwandlung durchaus nicht konform mit der Intensität der Fluoreszenz; insbesondere besitzen beide Prozesse ungleiche Temperatur-

koeffizienten: bei Abkühlung auf  $-180^\circ$  tritt die chemische Zersetzung ganz zurück, während die Leuchtfähigkeit nicht abnimmt. <sup>(296)</sup> Diese letzte Tatsache ist in besonders lehrreicher Weise an einem anderen Beispiel, an der Umwandlung einer anorganischen Verbindung zu beobachten: Silikalhydroxyd kann einerseits durch Oxydationsmittel in Leucon übergeführt werden, wobei eine kräftige „Chemolumineszenz“ auftritt. Andererseits kann es durch Licht zu einer Fluoreszenz erregt werden, die spektral mit der Chemolumineszenz identisch ist und somit auch dem gleichen Emissionsmechanismus zugeschrieben werden muß, und gleichzeitig stellt sich die chemische Umwandlung ein. In beiden Fällen aber wird durch Abkühlung auf  $-180^\circ$  die chemische Reaktion zugunsten der Lichtemission zurückgedrängt. <sup>(282)</sup> Dies scheint entschieden dafür zu sprechen, daß durch die Lichtabsorption (bzw. durch die Einwirkung des Oxydationsmittels) die Moleküle zunächst in einen erregten Zustand versetzt werden und daß sie dann aus diesem Zustand heraus entweder unter Fluoreszenz in den Normalzustand zurückfallen, oder, wenn die sonstigen Vorbedingungen erfüllt sind (Anwesenheit von  $O_2$ , hinreichend hohe Temperatur) die betreffende chemische Reaktion durchmachen können; das heißt, daß gerade die nicht chemisch reagierenden Moleküle es sind, denen die Fluoreszenz zugeschrieben ist. Auf diese Weise wäre dann auch die erwähnte Umsetzung von Anthracen in Dianthracen zu denken, und ist z. B. auch von Volmer auf Grund ganz ähnlicher Vorstellungen schon vor der Einführung der Bohr'schen Theorie so gedeutet worden. <sup>(225)</sup>

Die von Perrin untersuchten Lösungen können unter dauernder Fluoreszenz einer Bestrahlung von mäßiger Intensität über sehr lange Zeiträume hin ausgesetzt werden, ohne sich merklich zu verändern. Was die Perrin'schen Versuche gegenüber den gewöhnlichen experimentellen Bedingungen auszeichnet, ist die außerordentlich hohe Lichtkonzentration, mit der er arbeitet<sup>1)</sup>. In der Tat ist, während die Fluoreszenzintensität innerhalb weitester Grenzen der Energie des erregenden Lichtes proportional zu sein scheint, die Geschwindigkeit, mit der die chemische Verwandlung vor sich geht, zum mindesten für die hier in Betracht stehenden Fälle, nicht von der totalen innerhalb einer gewissen

<sup>1)</sup> Diese in der 1. Auflage des vorliegenden Buches zuerst ausgesprochene Hypothese ist inzwischen experimentell bestätigt worden.

Zeit einfallenden Energie, sondern von der lokalen Energiedichte in hohem Maße abhängig. Mit anderen Worten: die umgesetzte Menge ist nicht dem Produkt aus der einfallenden Energie und der Zeit proportional, die chemische Reaktion verläuft mit viel größerer Lebhaftigkeit, wenn eine große Lichtintensität kurze Zeit wirkt, als wenn die Substanz eine entsprechend längere Zeit hindurch einer schwächeren Strahlung ausgesetzt wird. <sup>(323)</sup> <sup>(296)</sup> Man gewinnt so den Eindruck, daß hier die Absorption eines Quants wohl die Fluoreszenz erregen könne, nicht aber zur Einleitung des chemischen Prozesses hinreicht; die Absorption zweier Quanten durch ein Molekül hingegen oder eventuell auch durch zwei dicht benachbarte Moleküle, die für diese nötig wäre, ist nur bei sehr großer Lichtdichte einigermaßen wahrscheinlich.

Da in den zuerst besprochenen Beispielen (Borsäurephosphor, Zinksulfid) das chemisch wirksame Licht kürzere Wellenlänge besitzt als das Lumineszenz erregende, könnte man geneigt sein, dort eine ähnliche Schlußfolgerung zu ziehen. Die kleineren Quanten des langwelligen Lichtes versetzen die Zentren in einen Zustand, der zur Lichtemission führen kann, die chemische Reaktion aber nicht oder doch nur selten eintreten läßt; hierzu bedarf es der Erregung nach einem höheren Quantenzustand, d. h. der Absorption kurzwelligeren Lichtes. Doch hat Lenard gezeigt, daß dieselbe Verfärbung des Zinksulfids auch eintritt, wenn es nicht durch ein fremdes Schwermetall aktiviert und infolgedessen auch kaum lumineszenzfähig ist. Da die Lumineszenzerregung, wie im folgenden Kapitel zu besprechen, sicher dem wirksamen Metall zuzuschreiben ist, müssen hier also wohl fraglos die zur chemischen Umwandlung führenden Prozesse von einem ganz anderen Mechanismus ausgehen als die der Lichtemission.

Im übrigen muß betont werden, daß ein prinzipieller Gegensatz zwischen einer lichtelektrischen und einer photochemischen Theorie der Photolumineszenz überhaupt nicht mehr besteht. Denn jede optische Erregung im Bohrschen Sinne ist gleichzeitig eine chemische Umwandlung: ein erregtes Hg-Atom ist ein vom normalen Hg-Atom chemisch grundverschiedener Körper und dasselbe muß für ein kompliziertes Molekül gelten. Als im engeren Sinne photochemische Theorie kann also nur eine solche bezeichnet werden, der gemäß der zweite durch die Lichtabsorption herbeigeführte Zustand einigermaßen stabil, im allgemeinen sogar stabiler und

energieärmer als der erste ist, und nach der die Lichtemission den Übergang in diesen zweiten Zustand begleitet und nicht die Rückkehr in den Anfangszustand. Dies war in der Tat auch die von Perrin zur Erklärung seiner Ergebnisse angenommene Hypothese.

**Temperaturabhängigkeit.** Vom Einfluß der Temperatur auf die spektrale Lage der Banden und die Abklingungsdauer ist schon früher gesprochen worden. Für den Zusammenhang zwischen der Bandenhelligkeit und dem Temperaturzustand ist keine allgemeine Regel aufzustellen, etwa in dem Sinne, als wüchse bei Abkühlung stets die Intensität oder umgekehrt. Vielmehr besitzen gewöhnlich die Banden ein mehr oder minder ausgeprägtes Optimum der Intensität in einem bestimmten Temperaturintervall, außerhalb dessen sie evtl. überhaupt nicht auftreten; und zwar liegen diese Temperaturgebiete selbst für zwei Banden einer Substanz zuweilen weit auseinander, so daß ein solcher Körper beim Erwärmen sein Emissionsspektrum vollständig verändern kann. Viele Substanzen, die bei Zimmertemperatur keine merkliche Lumineszenzfähigkeit besitzen, phosphorescieren intensiv, wenn man sie auf die Temperatur der flüssigen Luft abkühlt.

**Polarisation und Zeemaneffekt.** Das Lumineszenzlicht von Flüssigkeiten, von amorphen und von regulär kristallisierten festen Körpern galt bis vor kurzem ganz allgemein für stets unpolarisiert. Dagegen hat neuerdings Weigert nachgewiesen, daß bei Erregung mit polarisiertem Licht die Fluoreszenzstrahlung von Farbstofflösungen und Uranglas ihrerseits Polarisation von unter Umständen sehr hohem Gradé aufweist. Eine Täuschung durch Überlagerung eines Tyndallaffektes ist bei den betreffenden Untersuchungen darum ganz ausgeschlossen, weil durch Verwendung geeigneter Farbfilter im Strahlengang nichts von primärem evtl. zerstreutem Licht an das Auge des Beobachters gelangen konnte. Der Polarisationsgrad nimmt zu, wenn man flüssige Lösungen durch Gelatinezusatz fest macht; er ist an und für sich stets größer, je schwerer die fluorescierenden Moleküle sind. Er beträgt z. B. für Fluoreszein in Wasser nur 3%, für Eosin in Wasser 15%, in Gelatine 22%, für J<sub>4</sub>-Fluoreszein in Gelatine sogar 36%. Es hat also den Anschein, als ob hier, anders als bei Gasen und Dämpfen (vgl. S. 86), der Polarisationsgrad mit sinkender Beweglichkeit der Moleküle zunähme, als ob somit die Depolarisation wesentlich durch die Wärmebewegung

verursacht würde. <sup>(319)</sup> <sup>(303)</sup> Daß selbst bei diesen komplizierten Vorgängen, bei denen sich kaum mehr ein Zusammenhang zwischen der Frequenz der primären und sekundären Strahlung konstatieren läßt, die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors in beiden noch so direkt gekoppelt erscheint, ist entschieden überraschend. Und es steht in direktem Gegensatz zu Beobachtungen, die man an zweiachsigen Krystallen machen kann. In solchen existieren sicher Vorzugsrichtungen für die Schwingungen des Lichtvektors; für den Rubin nun und für die Uranylsalze, bei denen das Fluoreszenzspektrum teilweise als direkte Umkehrung des Absorptionsspektrums sich darstellt<sup>1)</sup>, ist für eine bestimmte Bande die Polarisationsvorzugsrichtung in beiden Spektren wohl dieselbe; aber der Polarisationsgrad der Fluoreszenzstrahlung in einer solchen Bande ist nicht bedingt durch die Polarisation des erregenden Lichtes. Auch weisen verschiedene Banden eines solchen Fluoreszenzspektrums zueinander senkrechte Polarisationsrichtung auf, und wenn diese Banden gleichzeitig durch dieselbe Primärstrahlung erregt werden, ändert sich ihre relative Intensität nicht bei beliebiger Veränderung in der Polarisation des primären Lichtes, während die Absolutwerte der Fluoreszenzhelligkeit natürlich wie immer von der Absorbierbarkeit der erregenden Strahlung abhängt. Hier also besteht auch nicht andeutungsweise der von Weigert an den organischen Lösungen und am Uranglas beobachtete Zusammenhang. <sup>(13)</sup> Dabei handelt es sich hier ebenfalls um Fluoreszenz während der Erregung, nicht um Nachleuchten. In der Phosphoreszenz ist auch an den organischen Borsäurephosphoren und vermutlich ebenso an den gelatinösen Farbstofflösungen nichts von Polarisation zu merken, wenn das erregende Licht polarisiert ist.

Eine ganz einfache optische Erklärung findet die Tatsache, daß bei schrägem Austritt aus spiegelnden Oberflächen das Lumineszenzlicht immer teilweise polarisiert ist. Es ergibt sich das ohne weiteres gemäß den Fresnelschen Formeln aus der partiellen Reflexion, die das aus dem Inneren des leuchtenden Mediums kommende Licht beim Übergang in die Luft erleidet; auch stimmt

<sup>1)</sup> Für zahlreiche andere Krystalle, deren Absorptions- und Emissionsspektren in keiner so einfachen Beziehung zueinander stehen, ist es bei dem wohl vielfachen aber nur qualitativen Material, das zur Zeit vorliegt, ziemlich aussichtslos, Gesetzmäßigkeiten herleiten zu wollen.

die Größenordnung der gemessenen Polarisation durchaus mit dem berechneten Werte überein: sie beträgt für Glas (Uranglas) bei einem Austrittswinkel von  $80^\circ$  gegen die Normale etwa 35%.

Eine Einwirkung des Magnetfeldes auf die verwaschenen Lumineszenzbanden der meisten Substanzen ist natürlich nicht zu beobachten; sie existiert auch nicht für die Banden der Uranyl-salze, die bei der Temperatur der flüssigen Luft äußerst schmal werden. <sup>(19)</sup> Dagegen zeigen die linienartigen Phosphoreszenzbanden des Rubins den gleichen Zeemaneffekt wie die entsprechenden Absorptionslinien. <sup>(38)</sup> Ein Starkeffekt ist unter keinen Umständen an noch so schmalen Fluoreszenzlinien fester Körper zu erwarten; denn die Schärfe solcher Linien ist gerade nur durch ihre geringe Empfindlichkeit gegen äußere elektrische Felder zu erklären. <sup>(134)</sup>

**Lambertsches Gesetz.** Die Photolumineszenzemission gehorcht nicht dem Lambertschen Gesetz, vielmehr ist die gesamte von einer dünnen leuchtenden Fläche ausgehende, an das Auge des

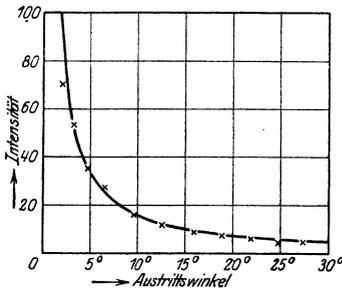


Abb. 18. Fluoreszenzhelligkeit als Funktion des Austrittswinkels.

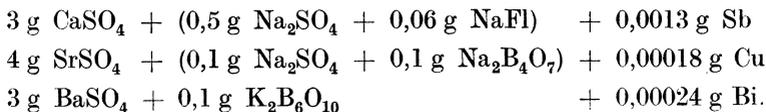
Beobachters gelangende Intensität ebenso wie bei einem leuchtenden durchsichtigen Gas unabhängig vom Emanationswinkel, d. h. die scheinbare Flächenhelligkeit nimmt mit der zunehmenden Verkürzung proportional zu  $\frac{1}{r^2}$  — selbstverständlich nur für glatte Oberflächen, bei denen allein der Austrittswinkel eindeutig definiert ist. Im allgemeinen wird, wenn man etwa eine fluoreszierende Flüssigkeit von der Luftseite aus be-

trachtet, diese Erscheinung dadurch stark beeinträchtigt oder sogar ins Gegenteil verkehrt, daß gerade bei schräg austretenden Strahlen ein großer Teil durch Totalreflexion an der Grenzschicht zwischen der Flüssigkeit und dem angrenzenden Medium (Luft) für die Beobachtung verlorengeht. Vermeidet man diese Fehlerquelle durch geeignete Wahl des zweiten Mediums, so erhält man für die Flächenhelligkeit als Funktion des Austrittswinkels die Punkte der Abb. 18, welche sehr gut mit der durch Berechnung gefundenen ausgezogenen Kurve zusammenfallen.

## VII. Die Gruppe der Erdalkaliphosphore.

Die Gruppe von phosphoreszierenden Substanzen, die im Laufe der Zeit bei weitem am eingehendsten untersucht worden ist, sind die Erdalkalisulfide. Schon der erste überhaupt bekannte Phosphor, der sog. Bologneser Stein, war nichts anderes als Bariumsulfid mit irgendwelchen Verunreinigungen, deren Natur und wesentliche Wirksamkeit allerdings lange unbekannt blieb. Erst von Boisbaudran und Verneuil wurden — zwei Jahrhunderte später — die Bedingungen für die Leuchtfähigkeit eines Erdalkalisulfids gefunden, bis schließlich durch die Arbeiten Lenards und seiner Schüler der Gegenstand in quantitativer Weise klar gestellt wurde<sup>1)</sup>. Danach besteht ein Erdalkaliphosphor stets aus dem Sulfid des betreffenden Erdalkalimetalles, dem eine minimale Menge eines Schwermetalles beigemischt und das in der Regel mit diesem in einem indifferenten und farblosen Flußmittel zusammengeschmolzen ist. Als „wirksame“ Metalle dienen: Cu, Pb, Mg, Bi, Ag u. a. m., als schmelzbarer Zusatz eine große Reihe von Salzen, wie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  usw., und die entsprechenden Verbindungen anderer Metalle wie des K, Li, Ca. So ist die in der experimentellen Technik viel verwandte Balmainische Leuchtfarbe nichts anderes als Ca-Sulfid mit einem Wismutzusatz. Doch sei schon hier erwähnt, daß die Erdalkalisulfide keine absolute Sonderstellung einnehmen; vielmehr lassen sich aus den Selenverbindungen sowie aus den Oxyden und Carbonaten der Erdalkalien Phosphore mit durchaus analogen Eigenschaften herstellen <sup>(79)</sup> <sup>(98)</sup> <sup>(165)</sup> <sup>(188)</sup>, ebenso läßt sich das Erdalkalimetall durch eine Reihe anderer chemisch nahestehender Metalle ersetzen. <sup>(310)</sup> <sup>(311)</sup> <sup>(300)</sup>

Als Beispiele für die genaue Zusammensetzung von Erdalkaliphosphoren mögen die folgenden neben vielen anderen von Lenard angegebenen Phosphore in ihrer „normalen“ Konzentration dienen:



<sup>1)</sup> Für die in diesem Kapitel behandelten Fragen kommen hauptsächlich die Arbeiten <sup>(108)</sup> bis <sup>(116)</sup> in Betracht.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit hat Leonard eine abgekürzte Bezeichnungsweise eingeführt, in der Form, daß z. B. der dritte der angeführten Phosphore durch das Symbol  $\text{BaBiK}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$  gekennzeichnet wird<sup>1)</sup>. Bei den verschiedenen Versuchen werden häufig andere Konzentrationen verwandt, deren prozentualer Gehalt an wirksamem Metall dann stets auf die „normale“ Zusammensetzung bezogen wird. Bezüglich der Einzelheiten über die praktische Herstellung der Phosphore muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden<sup>2)</sup>. Wesentlich ist, um wirklich quantitativ reproduzierbare Resultate zu erhalten, daß die Ausgangsmaterialien möglichst rein sind. Das Erdalkalisulfid wird mit dem Zusatz zu einem Pulver verrieben, mit einigen Tropfen der Metalllösung versetzt und zur Rotglut erwärmt, wobei das Sulfat nach der Formel  $4 \text{CaO} + 4 \text{S} = 3 \text{CaS} + 1 \text{CaSO}_4$  zum größeren Teil in Sulfid übergeführt wird. Dauer und Temperatur der Erhitzung sind von wesentlichem Einfluß auf die Eigenschaften des Phosphors, worauf später zurückgekommen werden soll.

Tabelle 14.

Präparationsmasse	Zusammensetzung des Füllmaterials in %			Lichtsumme bei 0,023 normal Bi
	CaSO <sub>4</sub>	CaS	CaO	
Gewöhnl. Präp.	39	61	0	252
mit Zusatz von	75	25	0	232
CaSO <sub>4</sub>	89	8	3	4
Reines CaSO <sub>4</sub> ..	100	0	0	0

Während sich neuerdings herausgestellt hat, daß das Vorhandensein eines „Zusatzsalzes“ nicht unbedingt erforderlich ist, läßt sich ein Erdalkalisulfid, ohne durch ein wirksames Metall aktiviert zu sein, niemals zu sekundärer Lichtemission anregen. Ein Teil des Sulfides kann, wie Tabelle 14 zeigt, unbeschadet der Leuchtfähigkeit durch Sulfat ersetzt werden, doch ist das Vorhandensein eines gewissen Prozentsatzes von Sulfid unbedingt nötig. Augenscheinlich sind nur relativ wenige komplexe Moleküle, bestehend

<sup>1)</sup> Häufig wird, wenn die Natur des Zusatzsalzes nicht besonders betont zu werden braucht, hierfür noch kürzer die Bezeichnung „Ba Bi-Phosphor“ verwandt. Die „normale“ Zusammensetzung ist empirisch als für die Nachleuchtfähigkeit am günstigsten bestimmt.

<sup>2)</sup> Genaue Angaben z. B. bei W. E. Pauli: Ann. d. Physik Bd. 34, S. 739. 1911.

aus Sulfid und wirksamem Metall, als „Zentren“ aktiv am Vorgang des Energieumsatzes beteiligt, während der Rest nur als Füllmaterial dient. Hierfür spricht schon neben anderen Gründen die früher erwähnte Tatsache, daß innerhalb gewisser Grenzen die Phosphoreszenzhelligkeit dem Metallgehalt proportional ist. Dabei dürften die einzelnen Komponenten, aus denen sich die Zentren zusammensetzen, in der Weise an dem Vorgang beteiligt sein, daß die Photoelektronen dem wirksamen Metall entstammen; die Schwefelatome dienen zur Aufspeicherung der Energie, indem sie die vom Metall abgespaltenen Elektronen festhalten; das Wesentliche in der Wirkung des schmelzbaren Zusatzes endlich scheint die enge Verbindung der Metallatome mit den Molekülen des Erdalkalisulfides zu sein. Tatsächlich lassen sich Sulfidphosphore auch ohne die Verwendung eines besonderen Flußmittels herstellen, wenn es durch geeignete Präparationsmethoden (Erhitzung in einem Druckofen, der mit Stickstoff von 150 Atm. beschickt ist) gelingt, das Sulfid bis zu seiner Schmelztemperatur zu erwärmen, ohne daß Sublimation eintritt. <sup>(311)</sup> <sup>(312)</sup> Ebenso läßt sich das Flußmittel aus Phosphoren, die mit ihrer Hilfe präpariert worden sind, nachträglich auswaschen ohne dadurch die Leuchtfähigkeit zu beeinträchtigen.

Die spezifische Wirksamkeit des Zusatzsalzes beim Entstehen der Zentren geht, kommen, wie, abgesehen von dem weiterhin noch zu besprechenden Einfluß auf die vorzugsweise Ausbildung einzelner Banden, aus der folgenden sehr bemerkenswerten Tatsache hervor: Erdalkalisulfide mit einer Beimischung wirksamen Metalls, an denen durch Licht keine Phosphoreszenz hervorgerufen werden kann, zeigen intensive Phosphoreszenz bei Erregung mit Kathodenstrahlen, und zwar treten in der Emission anscheinend dieselben Banden auf, die an der gleichen mit Zusatzsalz geglühten Substanz auch bei Erregung mit Licht beobachtet werden <sup>(25)</sup> <sup>(28)</sup>. Also nicht die Emissionsfähigkeit wird durch das Zusatzsalz verursacht, sondern lediglich wird die Bildung solcher „Zentren“ ermöglicht, die imstande sind, Licht zu absorbieren und die absorbierte Energie auf den Emissionsmechanismus zu übertragen. Andererseits sind aber auch manche wirksame Metalle in sonst ganz analog präparierten Phosphoren nur durch Kathodenstrahlen zur Lumineszenz zu erregen, während andere ihnen chemisch eng verwandte stark photolumineszierende Präparate ergeben. So fluorescieren Magnesium-

sulfidphosphore, die mit Thorium, Lantan, Neodym u. a. m. aktiviert sind, nur bei Kathodenbestrahlung, während bei Aktivierung mit Cer, Scandium oder Praseodym auch durch Licht Phosphoreszenz hervorzurufen ist. <sup>(313)</sup> Vermutlich handelt es sich hierbei nicht um prinzipielle Gegensätze, sondern nur um sehr große Unterschiede in der Empfindlichkeit, wie ja auch die günstigste Konzentration für verschiedene Metalle höchst verschieden ist. Im allgemeinen läßt sich wohl sagen, daß das Auftreffen der Kathodenstrahlelektronen einen größeren Eingriff in den Mechanismus der Zentren bedeutet und daher sehr viel leichter zur Erregung führt, auch wenn die besonderen Bedingungen, die zur Erregung durch Lichtabsorption erforderlich wären, nicht erfüllt sind.

Durch Messung der gesamten Strahlung, die ein voll erregter Phosphor von bekannter Zusammensetzung abgibt, läßt sich die Energie bestimmen, die von jedem einzelnen Zentrum aufgespeichert werden kann, vorausgesetzt, daß ein Zentrum immer nur ein Atom des wirksamen Metalles enthält. So ist die von einem Gramm eines voll erregten 0,01 normalen Ca.Bi-Phosphors ausgestrahlte Lichtmenge äquivalent  $11,3 \cdot 10^4$  Erg., und da ein solcher Phosphor  $0,000218 \cdot 10^{-2}$  g Bi oder  $61,8 \cdot 10^{14}$  Atome des Metalls pro Gramm Gesamtmasse enthält, so kommt auf jedes Zentrum eine maximale Energieaufspeicherung von  $18,4 \cdot 10^{-12}$  Erg. Nimmt man nun weiter an, daß nach der Forderung der Lichtquantentheorie je ein Quantum der emittierten Lichtenergie (deren Wellenlänge in unserem Falle  $445 \mu\mu$  beträgt, entsprechend einer Frequenz  $= 6,74 \cdot 10^{14}$ ) einem Elektron entstammt, oder mit anderen Worten, daß jedes der abgespaltenen Photoelektronen bei der Rückkehr in die Ruhelage ein Energiequantum von der Größe  $h\nu = 4,44 \cdot 10^{-12}$  Erg. auf das Emissionselektron überträgt, so kommt man zu dem Schluß, daß jedes Atom des wirksamen Metalles bei voller Erregung vier Elektronen verloren hat. Wieso freilich ein gegebenes Atom nach Verlust mehrerer (etwa zweier) Elektronen noch die gleichen Absorptions- bzw. Erregungsfrequenzen besitzen soll wie im unerregten Zustand, scheint kaum verständlich, wenn man bedenkt, wie stark die Funkenspektren einfach ionisierter Atome sich gewöhnlich von den Bogenspektren der normalen Atome unterscheiden. Die Erregungsbanden aber ändern bei fortschreitender Erregung eines Phosphors ihre spektrale Lage ebensowenig wie die Emissionsbanden.

Messungen über die erregende Absorption und die von einem volleregten Phosphor aufgespeicherte Lichtsumme zeigen, daß der Nutzeffekt des bei der Phosphoreszenz stattfindenden Energieumsatzes von der Größenordnung 1 ist; d. h. angenähert die gesamte von den Phosphoreszenzzentren absorbierte Energie wird als Lumineszenzstrahlung wieder emittiert. Genau gleich der Einheit könnte entsprechend der Quantenhypothese der Ökonomiekoeffizient natürlich nur sein, wenn die erregende und die sekundäre Strahlung von gleicher Wellenlänge sind; andernfalls muß er stets kleiner als 1 sein, und das Verhältnis wird desto ungünstiger, je relativ größer die Frequenz des erregenden Lichtes ist.

Jeder Erdalkaliphosphor weist mehrere voneinander unabhängige Emissionsbanden auf, deren spektrale Lage durch das Erdalkalimetall und das wirksame Metall bestimmt wird, und die wir nach dem Vorgang Lenards mit den Buchstaben des griechischen Alphabets bezeichnen. Dabei ist eine einheitliche Bande definiert als „ein Komplex emittierter Wellenlängen, welcher gemeinsame Eigenschaften besitzt in bezug auf Temperatur, Erregbarkeit durch bestimmte Wellenlängen und Schnelligkeit des An- und Abklingens, sowie auch auf das Erscheinen bzw. Nichterscheinen bei Anwesenheit bestimmter Zusätze“. Phosphore mit verschiedenem Erdalkalisulfid oder Metall besitzen niemals gemeinsame Emissionsbanden, die mit Rücksicht auf die eben genannten Eigenschaften identisch wären. Dagegen sind Phosphore, die bei gleichem Erdalkalisulfid verschiedene, doch chemisch ähnliche wirksame Metalle enthalten — wie Cd, Pb, Ag und Zn; oder Bi und Sb; Mn und Ni — durch Emissionsbanden charakterisiert, die bei verschiedener spektraler Lage sich in ihren sonstigen Eigenschaften gleichartig verhalten. Läßt man umgekehrt das wirksame Metall unverändert und untersucht die differenzierende Wirkung der einzelnen Erdalkalisulfide, so zeigen sich meist die analogen Emissionsbanden nach längeren Wellen zu verschoben, wenn man vom Ca zu Sr und Ba übergeht. Im gleichen Sinne wachsen aber auch die Dielektrizitätskonstanten der Phosphore, so daß das Verhältnis  $\frac{\lambda}{\sqrt{D}}$  konstant bleibt, wenn  $\lambda$  die Wellenlänge größter Intensität in der Emissionsbande und  $D$  die Dielektrizitätskonstante des Phosphors darstellt. Diese Regel ist allerdings nicht

immer streng erfüllt, weil die für den Emissionsakt maßgebenden Elektronenübergänge mehr oder weniger in Teilen des Zentrums zu verlaufen scheinen, die gegen äußere Einflüsse geschützt sind, wie das besonders deutlich durch einen im folgenden Kapitel zu behandelnden Fall bewiesen wird; doch gilt sie im allgemeinen, und zwar, wie das eine Beispiel der Tabelle 15 zeigt, nicht nur für die im sichtbaren Gebiet, sondern auch für die im Ultraviolett und im Ultrarot gelegenen Banden. Eine Folge davon ist, daß ultraviolette Phosphoreszenz (bis unterhalb  $300\mu\mu$ ), die bei Ca-Sulfidphosphoren relativ häufig beobachtet wird, bei Sr-Phosphoren nur selten, bei Ba-Phosphoren überhaupt nicht auftritt, weil die entsprechenden Banden hier wegen der höheren Dielektrizitätskonstante weiter ins Sichtbare gerückt sind.

Tabelle 15.

Zusammenhang zwischen der Lage der Emissionsbanden und der Dielektrizitätskonstante.

Bande	$\alpha$		$\beta$		$e$		$\nu$	
	$\lambda$	$\frac{\lambda}{\sqrt{D}}$	$\lambda$	$\frac{\lambda}{\sqrt{D}}$	$\lambda$	$\frac{\lambda}{\sqrt{D}}$	$\lambda$	$\frac{\lambda}{\sqrt{D}}$
CaPb	540	190	420	148	600	246	366	129
SrPb	550	186	450	152			380	130
BaPb	580	180	550	171	795	244		
CaBi	445	157	520	183				
SrBi	470	159	550	186				
BaBi	540	168	600	186				

Tritt im Phosphor an Stelle des Schwefels Sauerstoff oder Selen (Erdalkalisauerstoff- bzw. Erdalkaliselenphosphore), so rücken die analogen Banden im ersten Fall nach kleineren, im zweiten nach größeren Wellenlängen<sup>1)</sup>. Doch konnte an keinem Selenphosphor bisher mehr als eine Emissionsbande aufgefunden werden, und auch diese tritt — an sich schon wenig intensiv — sofort gegen die entsprechende Bande des Sulfidphosphors zurück, wenn das Material Spuren von Schwefel enthält, wenn also z. B. als schmelzbarer Zusatz eine Schwefelverbindung wie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verwandt wird.

<sup>1)</sup> Vgl. Tabelle 17 auf Seite 133.

Die Natur des Salzzusatzes ist bei gegebenem wirksamem Metall und Erdalkalisulfid von relativ geringer Bedeutung für die spektrale Lage der Erregungs- und Emissionsbanden sowie für die Energieverteilung innerhalb der einzelnen Banden. Immerhin kommen Verschiebungen einer Bande bis zu  $20 \mu\mu$  vor, wenn verschiedene Salze als Flußmittel verwendet werden. Viel wichtiger aber ist der Einfluß auf die relative Intensität der verschiedenen Banden eines Phosphors und auf die Nachleuchtdauer; und zwar sind diese Wirkungen unabhängig voneinander, d. h. ein bestimmtes Salz mag sowohl Intensität als Leuchtdauer einer Bande erhöhen oder aber die eine vermindern und gleichwohl die andere steigern. Dabei wirken chemisch ähnliche Salze — etwa alle Sauerstoffsalze des Na oder die Cl-Salze aller Alkalimetalle — meist im selben Sinne. Wie im übrigen die beiden ersten der auf Seite 110 angeführten Beispiele lehren, ist es oft vorteilhaft, statt eines einfachen Salzes ein Gemisch aus zwei Salzen zu verwenden.

Ähnlichen Einfluß auf die Eigenschaften der Phosphoreszenzbanden wie der Salzzusatz haben auch die Temperatur und die Dauer des Glühens bei der Herstellung des Phosphors. So scheint es nicht ausgeschlossen, daß der Einfluß der verschiedenartigen Zusatzsalze nicht so sehr in einer direkten, sozusagen chemischen Wirkung auf die Zentrenbildung zu suchen ist, als vielmehr in einer durch die Natur des Flußmittels bedingten Veränderung der Schmelztemperatur oder auch des dabei herrschenden Dampfdruckes (<sup>316</sup>). Jedenfalls aber lassen sich durch geeignete Präparationsweise Phosphore mit nur einer einzigen gewünschten Emissionsbande herstellen, was für das Studium vor allem solcher Banden, die unter normalen Umständen nur relativ geringe Intensität besitzen oder sonst schwer zu beobachten sind, sehr vorteilhaft ist: ein CaAg-Phosphor von der Zusammensetzung  $2 \text{ g CaS} + 0,1 \text{ g K}_2\text{SO}_4 + 0,0002 \text{ g Ag}$  zeigt bei einer Glühdauer von 20 Minuten nur seine ultraviolette Emissionsbande bei  $355 \mu\mu$ , der SrNi-Phosphor, dessen Bestandteile:  $3 \text{ g Sr} + 0,07 \text{ g CaFl}_2 + 0,07 \text{ g K}_2\text{SO}_4 + 0,00006 \text{ g Ni}$  25 Minuten geblüht worden sind, nur die ultrarote Bande bei  $790 \mu\mu$ .

Nicht nur besitzt im allgemeinen jeder Phosphor mehrere unabhängige Emissionsbanden, die verschieden gebauten Zentren zugeschrieben werden müssen, sondern jede einheitliche Bande

kann weiterhin in mehrfacher ungleichartiger Weise erregt werden, und auch hier wieder muß man mindestens teilweise irgendwie differenzierte Zentrenmoleküle annehmen, in denen der gleiche Emissionsakt durch andere primäre Vorgänge hervorgerufen wird. Lenard unterscheidet dreierlei „Erregungsprozesse“: den „Momentanprozeß“, dem eine sofort verlöschende Fluoreszenz entspricht; und den „Dauerprozeß“ mit langsam abklingender Phosphoreszenz. Schließlich existiert noch der sog. „Ultraviolettprozeß“; in diesem aber handelt es sich vermutlich nicht um eine direkte Phosphoreszenzerregung durch das Licht, bei der ja der ganze Energieumsatz innerhalb eines Zentrums vor sich geht. Vielmehr wird durch die auffallende Strahlung zunächst ein Photoeffekt an indifferenten Molekülen, etwa des Füllmaterials, ausgelöst, und die so erzeugten langsamen Kathodenstrahlen rufen erst bei ihrem Auftreten auf die empfindlichen Zentren Phosphoreszenz hervor; für diese Auffassung spricht es, daß im Ultraviolettprozeß, der überhaupt nur durch Licht sehr kurzer Wellenlängen angeregt werden kann, die Wirkung mit abnehmender Wellenlänge stetig zunimmt und daß ebenso wie bei eigentlicher Kathodenstrahlphosphoreszenz fast nur die Zentren relativ kurzer Dauer in Aktion treten, und zwar desto ausschließlicher, je langsamer die Kathodenstrahlen sind: die An- und Abklingungsdauer ist gering, volle Erregung wird überhaupt nicht oder doch nur sehr schwer erreicht. Da im übrigen trotz ungleicher Erregung beim Ultraviolettprozeß die nämlichen Zentrensorten beteiligt sind wie beim Dauerprozeß, so ist die Abhängigkeit von der Temperatur und sonstigen Einflüssen im wesentlichen die gleiche.

Experimentell lassen sich die einzelnen Prozesse mit den zugehörigen Erregungsverteilungen leicht feststellen, indem man auf eine Schicht der phosphoreszierenden Substanz ein kontinuierliches Spektrum als erregendes Licht projiziert. Bei den Wellenlängen, die den Momentanprozeß auslösen, erhält man sofort mit dem Einsetzen der Belichtung voll beginnende und auch mit ihr wieder verschwindende Fluoreszenz; lang nachleuchtende und auch langsam anklingende Phosphoreszenz tritt nur bei den Stellen der Dauererregung auf, während endlich im Ultraviolett sich ein Spektralgebiet anschließt, in dem kurzes Nachleuchten beobachtet wird, das beim Fortschreiten nach kleineren Wellen zu an Dauer allmählich zunimmt.

Für den Momentanprozeß gilt alles früher im allgemeinen über Fluorescenz Gesagte; seine Erregungsbanden sind flach und verwaschen und liegen meist im Ultraviolett oder im kurzwelligen Gebiet des sichtbaren Spektrums. Die Helligkeit der Emission ist von der Temperatur nur sehr wenig abhängig, nimmt jedoch in der Regel mit fortschreitender Abkühlung ein wenig zu, wobei gleichzeitig die Intensitätsverteilung in der Bande sich verschiebt und ihr Schwerpunkt nach kürzeren Wellenlängen rückt (vgl. Abb. 15 auf S. 103). Die Erregungsverteilung des Dauerprozesses dagegen besteht aus mehreren, meist drei oder vier, ziemlich schmalen Spektralgebieten.

In der Abb. 19 sind nach Leonard die Erregungsmaxima mit  $d_1, d_2, d_3$  bezeichnet<sup>1)</sup>, die flach verlaufende Kurve  $m$  gibt das Erregungsgebiet des Momentanprozesses an, die ungefähre spektrale Lage der Emissionsbande endlich ist durch die schraffierte Fläche angedeutet. Da die verschiedenen Banden eines Phosphors verschiedenen Zentrensorten zuzuschreiben sind, ist es nicht zu verwundern,

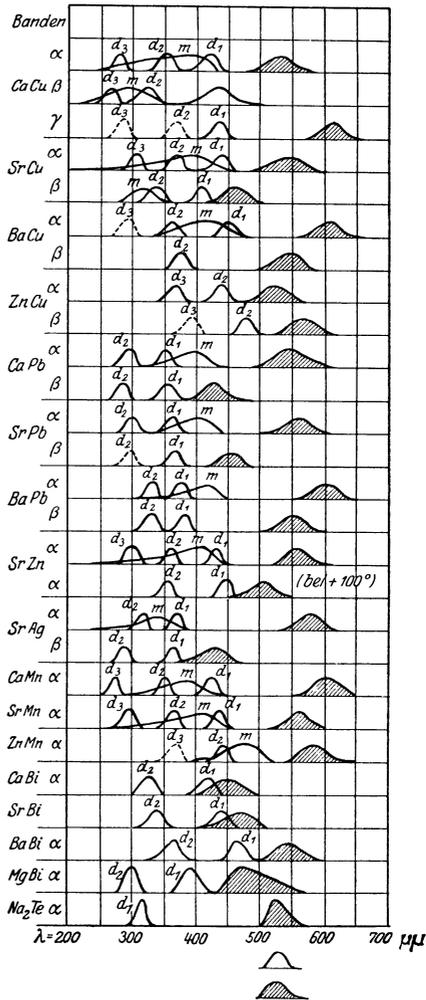


Abb. 19. Erregungs- und Emissionsbanden von Sulfidphosphoren.

<sup>1)</sup> Neuerdings wurde in einigen Fällen noch eine vierte  $d$ -Bande  $d_4$  aufgefunden.

daß die  $d$ -Maxima einer Bande, die ja gleichzeitig auch die selektiven Absorptionsgebiete der betreffenden Zentrenart darstellen, gerade in die Lücken zwischen die Maxima einer anderen Bande fallen können. Die Erregung gesonderter Emissionsbanden eines Phosphors ist allerdings meist bei verschiedenen Temperaturen oder bei verschieden präparierten Proben der Substanz studiert worden, und es ist nicht bekannt, wieweit hierdurch auch die Absorptionsspektren sich ändern. Für die von ihm untersuchten drei Substanzen hat Walter gezeigt, daß die Intensität der selektiven Absorptionsbanden Temperatureinflüssen nur wenig zugänglich ist.

Die relative Intensität der verschiedenen  $d$ -Maxima einer Emissionsbande ist stark variabel, je nach der Wahl des schmelzbaren Zusatzsalzes; so ist für die Bande  $\alpha$  eines SrCu-Phosphors  $d_1$  und  $d_3$  sehr stark,  $d_2$  kaum erkennbar, wenn bei der Präparation  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  verwandt wird; ersetzt man dies dagegen teilweise durch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , so verschwindet  $d_1$  beinahe ganz, und statt dessen kommt nun neben  $d_3$  auch  $d_2$  sehr intensiv zur Geltung. Erdalkaliphosphore mit nur einem  $d$ -Maximum herzustellen, ist bisher nicht gelungen. Die verschiedenen Erregungsmaxima einer Bande gehören nicht verschiedenen Zentren an, vielmehr reagiert jedes Zentrum auf jede der  $d$ -Frequenzen. Denn wenn die Emissionsbande durch Licht aus einem dieser Spektralgebiete, etwa  $d_1$ , voll erregt ist, wird die Nachleuchtintensität durch weitere Bestrahlung mit Licht von der Wellenlänge  $d_2$  oder  $d_3$  nicht mehr gesteigert. Dagegen können die einzelnen Erregungsmaxima einander in ihrer Wirkung ersetzen: ein durch  $d_1$  unvollkommen erregter Phosphor kann etwa durch  $d_3$  zu voller Erregung gebracht werden. Bezüglich ihrer spektralen Lage folgen die Erregungsbanden analoger Emissionsbanden von verschiedenen Phosphoren derselben Gesetzmäßigkeit wie die Emissionsbanden selbst, und zwar mit größerer Regelmäßigkeit, weil offenbar die hier in Betracht kommenden Bahnen in höherem Grade und viel gleichmäßiger durch die äußeren Störungskräfte beeinflusst wurden: bei gleichem wirksamen Metall sind sie nur durch die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums bedingt und rücken mit wachsendem  $D$  nach größeren Wellenlängen, so daß wieder  $\frac{d}{\sqrt{D}}$  konstant bleibt (vgl. Tabelle 16). Erwärmung eines Phosphors, die

eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante zur Folge hat, wirkt im gleichen Sinne.

Tabelle 16.

Zusammenhang zwischen der Lage der Dauer-Erregungsbanden und der Dielektrizitätskonstante.

Bande	$\alpha$				$\beta$			
	$d_1$		$d_2$		$d_1$		$d_2$	
Erregungs- maximum	$\lambda$	$\frac{\lambda}{\sqrt{D}}$	$\lambda$	$\frac{\lambda}{\sqrt{D}}$	$\lambda$	$\frac{\lambda}{\sqrt{D}}$	$\lambda$	$\frac{\lambda}{\sqrt{D}}$
Phosphor								
CaPb	351	124	ca. 290	102	351	123	ca. 280	99
SrPb	358	121	„ 298	101	ca. 364	123	„ 290	98
BaPb	377	117	„ 332	103	381	118	„ 325	101
CaBi	418	147	ca. 320	113				
SrBi	436	147	„ 330	111				
BaBi	463	144	„ 360	112				

Auch die  $d$ -Maxima analoger Banden sind gegenüber den Sulfidphosphoren bei Sauerstoffphosphoren zu kürzeren, bei Selenphosphoren zu größeren Wellenlängen verschoben, und zwar wie die Messung der Dielektrizitätskonstanten dieser Phosphore beweist, abermals durchaus unter Erhaltung der Konstanz von  $\frac{d}{\sqrt{D}}$ ; diese somit ganz allgemein für das wirksame Metall charakteristischen Werte werden als die „absoluten Wellenlängen“ der betreffenden Erregungsmaxima bezeichnet: sie sollen den Eigenwellenlängen des Metalles entsprechen, die ihm zukämen, wenn es

Tabelle 17.

„Absolute Wellenlängen“  $\frac{d}{\sqrt{D}}$  der Dauererregungs- und Emissionsbanden in  $\mu\mu$ .

Bande	Sauerstoffphosphor				Schwefelphosphor				Selenphosphor		
	$d_3$	$d_2$	$d_1$	Emission	$d_3$	$d_2$	$d_1$	Emission	$d_2$	$d_1$	Emission
CaCu $\alpha$	100	124	148	178	97	23	146	181	—	—	—
SrCu $\alpha$	101	124	146	188	101	122	145	181	—	—	—
BaCu $\alpha$	—	124	—	209	—	118	146	186	—	—	—
SrPb $\alpha$	103	125	146	193	101	121	149	186	—	—	—
SrPb $\beta$	99	120	145	165	98	123	152		—	—	—
CaBi $\beta$	—	—	—	—	92	—	147	183	122	145	214

im Vakuum und nicht in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante  $D$  eingebettet wäre.

Die Wellenlängen der einzelnen  $d$ -Maxima einer Bande lassen sich nach Pohl in fast allen Fällen darstellen durch die Beziehung:

$$d_1 : d_2 : d_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} : \frac{1}{\sqrt{4}} = 100 : 81,7 : 70,8.$$

Diese Gleichung wurde theoretisch begründet durch eine von F. A. Lindemann zur Berechnung lichtelektrischer Eigenschwingungen aufgestellten Hypothese, derzufolge die reziproke Wurzel aus der Wertigkeit des fraglichen Metallatoms für die Eigenfrequenz maßgebend sein sollte. F. Schmidt dagegen vertritt die Ansicht, daß diese Verhältnisse noch besser und allgemeiner wiedergegeben werden durch eine Gleichung der Form:  $d_1 : d_2 : d_3 = n_1^2 : n_2^2 : n_3^2$  ( $n$  sind ganz aufeinanderfolgende Zahlen, im obigen Beispiel 10, 9, 8) und daß auch hier die Schwingungszahlen sich ergeben aus der Bohrschen Serienformel:  $\nu = N \cdot Z_{\text{eff.}}^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ , worin  $N$  die Rydbergsche Konstante und  $Z_{\text{eff.}}$  die effektive Kernladung des Atoms ist;  $n$  durchläuft aufeinanderfolgende ganze Zahlen,  $m$  aber ist immer  $= \infty$  zu setzen. D. h. die  $\nu$  bilden nicht eine zusammengehörende Serie, sondern es sind die Grenzfrequenzen aufeinanderfolgender Serien, bei denen jedesmal im Absorptionsprozeß das Elektron aus einer durch die Quantenzahl  $n$  charakterisierten Anfangsbahn ins Unendliche befördert wird. Erhält man so eine mögliche Erklärung für die Existenz der unterschiedlichen  $D$ -Maxima eines Atoms, so scheint es doch sehr schwierig, diese Deutung mit anderen Lenardschen Resultaten in Einklang zu bringen. Da nach dem auf S. 132 Gesagten jedes Atom auf jedes der  $d$ -Maxima anspricht (indem die mit einer  $d$ -Frequenz eingeleitete Erregung durch Licht des gleichen oder eines anderen  $d$ -Maximums „voll“ gemacht werden kann), müßte man geradezu annehmen, daß in jedem Metallatom die Absorptionselektronen dauernd spontan zwischen den durch die verschiedenen  $n$  charakterisierten Normalbahnen hin und her springen. Wie weit Bahnen mit derartig hohen effektiven Quantenzahlen<sup>1)</sup> ( $n = 8, 9$  usw.) als Normalbahnen überhaupt in Betracht

<sup>1)</sup> Wenn nach den neuen Darlegungen Bohrs auch z. B. den Leuchtelektronen der Alkalimetalle auf ihren Normalbahnen die Quantenzahlen

kommen können, ist eine weitere Frage, die nur dann allenfalls im positiven Sinne zu beantworten sein dürfte, wenn die anderen Atome der Zentrenmoleküle in freilich gar nicht näher zu definierender Weise mit auf das Elektron einwirken. Endlich scheint es doch auch zum mindesten zweifelhaft, ob wirklich in dem hier gebrauchten Sinne von „absoluten Wellenlängen“ gesprochen werden darf, die durch Division der gemessenen  $\lambda$  durch  $\sqrt{D}$  erhalten werden. Wenn schon sicher die Elektronenbahnen durch die Dielektrizitätskonstanten des umgebenden Mediums beeinflusst werden, ist doch kaum so zu rechnen, als würde der Raum zwischen dem Atomkern und einem diesem Atom zugehörigen Elektron stetig von einem Medium der fraglichen Dielektrizitätskonstante erfüllt und als würden dementsprechend die Coulombschen Anziehungskräfte in diesem Verhältnis verändert. Der gleiche Einwand gilt natürlich genau ebenso, wenn man klassisch die Eigenfrequenzen des quasielastisch an sein Atom gebundenen Elektrons berechnen will.

Die Ausleuchtungsverteilung, die nach dem im vorigen Kapitel Gesagten als das typische optische Absorptionsgebiet der erregten Zentren anzusehen ist, besitzt für die einzelnen verschiedenen Banden der Phosphore ebenfalls ungleiche spektrale Lage; doch ist hier die Selektivität meist bei weitem nicht so ausgesprochen wie in der Erregungsverteilung, und daher treten die Unterschiede nicht so deutlich zutage; wie bereits ausgeführt wurde, ist hier weiter die „Ausleuchtung“ von der „Tilgung“ zu trennen. Abb. 20 gibt die Tilgungs- und die Ausleuchtungsverteilung eines Ca.Bi-Phosphors: die Ordinaten der beiden Kurven sind nicht im gleichen Maßstab gezeichnet; das relative Verhältnis der beiden Wir-

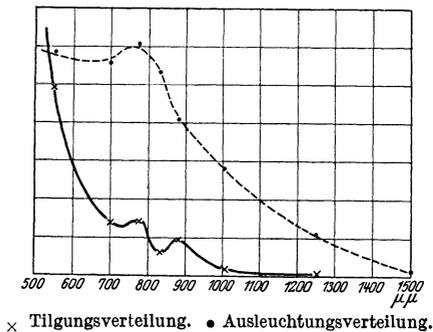


Abb. 20. Auslöschungverteilung der  $\alpha$ -Bande des Ca.Bi-Sulfidphosphors.

3, 4, 5 usw. entsprechen, so bleiben hier doch die in den Serienformeln auftretenden effektiven Quantenzahlen, wie sie im Anfangsterm der Hauptserie sich ausdrücken, doch immer 1 (bzw. 1,5).

kungen variiert außerordentlich; zudem überwiegt für die Zentren kurzer Dauer wesentlich die Tilgung, für die Zentren großer Dauer die Ausleuchtung, so daß die Anfachung in der Regel erst einige Zeit nach dem Aussetzen der Erregung zu beobachten ist. Die totale auslöschende Absorption ist im allgemeinen am voll erregten Phosphor desto intensiver, je schneller die betreffende Emissionsbande abklingt.

Im Gegensatz zum Momentanprozeß ist der Dauerprozeß einer Emissionsbande in hohem Grade von der Temperatur abhängig: er ist überhaupt nur innerhalb eines ziemlich engen Temperaturbereiches zu beobachten, der im allgemeinen für jede Bande ein anderer ist. Das Optimum des Dauerleuchtens liegt zwar häufig bei Zimmertemperatur, zuweilen aber auch bedeutend höher („Hitzebanden“, wie die Bande  $\delta$  des SrZn-Sulfidphosphors in Abb. 19), während es in anderen Fällen erst bei tiefen Temperaturen („Kältebanden“, wie CaBi $\beta$ ), ja manchmal selbst noch unter  $-180^\circ$  auftritt.

Wie das Beispiel des CaBi-Phosphors zeigt, sind die Temperaturen des Dauerzustandes für die einzelnen Banden eines Phosphors oft sehr verschieden, dagegen sind sie für jede Bande ganz unabhängig von der Art des Zusatzes, der Erregung und anderen Einflüssen. Bei Temperaturen, die außerhalb dieses Intervalles liegen, im „unteren“ und im „oberen Momentanzustand“ fehlt die betreffende Bande im Nachleuchten vollständig, und ihre Emission kann ausschließlich im Momentanprozeß hervorgerufen werden, wie sich schon durch die ganz andere Erregungsverteilung leicht nachweisen läßt.

Für analoge Banden liegt die günstigste Temperatur des Nachleuchtens bei den Sauerstoffphosphoren am höchsten, dann folgen die Sulfidphosphore, während den Selenphosphoren die tiefsten Temperaturlagen entsprechen (Tabelle 18).<sup>(188)</sup>

Zwischen dem oberen und dem unteren Momentanzustand besteht ein sehr wesentlicher Unterschied; im ersten haben die Dauerzentren ihre Lumineszenzfähigkeit und Erregbarkeit völlig verloren: sie sind weder imstande Energie aufzuspeichern, noch auch wird etwa nur ihre Abklingungszeit unendlich kurz, so daß die absorbierte Energie wie bei der Fluoreszenz sofort reemittiert wird; andernfalls müßte das Licht der  $d$ -Maxima bei diesen Temperaturen erregend auf die Momentanemission wirken. Tatsächlich

Tabelle 18.

Banden	Sauerstoffphosphore		Schwefelphosphore		Selenphosphore	
	Lage der Bande	Günstigste Temp.	Lage der Bande	Günstigste Temp.	Lage der Bande	Günstigste Temp.
CaBi $\alpha$	435 $\mu\mu$	300°—350°	445	17°—200°		
$\beta$	—		520	ca. 300°	662	15°
SrBi $\alpha$	440 $\mu\mu$	250°—300°	470	—45°—+17°		
$\beta$	—		550	+ 200°	646	— 180°
BaBi $\alpha$	535 $\mu\mu$	ca. 80°	540	ca. — 78°		
$\beta$	—		550	17°	660	— 180°

verschwindet auch die erregende Absorption gänzlich. Im unteren Momentanzustand hingegen, der anscheinend für alle Phosphore bei der Temperatur des festen Wasserstoffs erreicht ist, wird die phosphorescenz erregende Strahlung voll absorbiert und in potentielle Energie verwandelt, doch wird sie nicht wieder verausgabt, da die abgetrennten Elektronen infolge zu geringer molekularer Wärmebewegung nicht in die Anfangsbahn zurückkehren. Es ist daher in diesem Zustand besonders leicht, auch bei geringer erregender Intensität volle Erregung zu erzielen, und so ist die allmähliche Abnahme der erregenden Absorption sehr gut zu verfolgen. Solange die tiefe Temperatur erhalten bleibt, ändert sich dann an dem Zustand des Phosphors nichts mehr, gleichviel ob er weiter mit erregendem Licht bestrahlt oder im Dunkeln aufbewahrt wird. Erhöht man aber nun die Temperatur, so wird, sobald die untere Grenze des Dauerzustandes überschritten ist, die in den erregten Zentren aufgespeicherte Energie allmählich wieder frei, und die Emission der Phosphorescenz beginnt, desto lebhafter und desto schneller abklingend, je weiter die Erwärmung getrieben wird.

Wird umgekehrt ein Phosphor bei einer relativ hohen Temperatur erregt, die nahe an der oberen Grenze des Dauerzustandes liegt, und wird er nach Aussetzen der Erregung abgekühlt, so hört das Nachleuchten auf und setzt erst wieder ein, wenn die ursprüngliche Erregungstemperatur wieder hergestellt wird. Ein Beispiel möge dies erläutern: Die Bande  $\beta$  eines SrNiBa-Phosphors hat ihren Dauerzustand zwischen + 10° und + 200°; wird der Phosphor bei + 200° erregt und sich selbst überlassen, so wird die Bande langsam abklingend ausgestrahlt. Bei Abkühlung auf Zimmertemperatur verschwindet die Phosphorescenz sofort und

tritt bei abermaligem Erwärmen auch bei Zwischentemperaturen nicht mehr auf; erst wenn  $200^{\circ}$  erreicht sind, wird die Lichtemission wieder sichtbar, und dann nimmt die Erscheinung ihren gewöhnlichen durch die Abkühlung unterbrochenen Verlauf. Danach ist es also korrekter, statt vom Zustande einer Bande vom Dauer- bzw. Momentanzustand der einzelnen Zentren zu sprechen. Bei jeder Temperatur des charakteristischen Intervalles existieren Zentren, die sich im Dauerzustande befinden, doch sind dies für verschiedene Temperaturen verschiedene Zentren, während die anderen sonst für den Dauerprozeß in Betracht kommenden Molekülkomplexe bereits im oberen oder noch im unteren Momentanzustand sind. Erregt man nun den Phosphor bei einer Temperatur, die für die Mehrzahl der Zentren bereits dem oberen Momentanzustand entspricht (in unserem Fall bei  $200^{\circ}$ ), so können diese überhaupt keine Energie aufspeichern, während die bei dieser Temperatur noch erregbaren Zentren durch die darauffolgende Abkühlung in den unteren Momentanzustand gelangen und folglich auch nicht mehr emissionsfähig sind. — Aus dem allen folgt natürlich, daß die drei Temperaturzustände für eine Bande nicht scharf gegeneinander abgegrenzt sind, sondern mehr oder weniger stetig ineinander übergehen; vollständig erreicht würde der untere Momentanzustand wohl eigentlich erst beim absoluten Nullpunkt der Temperatur.

Die nebeneinander bestehenden einzelnen Banden eines Phosphors sind im wesentlichen ganz voneinander unabhängig. Nicht nur hat jede Bande ihr besonderes Erregungsgebiet und ihre besonderen Temperatureigenschaften, sondern für jede Bande wird auch gesondert Energie aufgestapelt, die unter keinen Umständen von einer anderen Bande verausgabt werden kann. Denn wird ein Phosphor mit zwei Emissionsbanden, deren Dauerzustand bei verschiedenen Temperaturen liegt, bei einer Temperatur, die für beide Banden dem unteren Momentanzustand entspricht, mit weißem Licht erregt und dann bis auf die Temperatur des Dauerzustandes der „kälteren“ Bande erwärmt, so wird das Licht dieser Bande ausgestrahlt, um nach dem üblichen Abklingungsgesetz zu verlöschen; dann hört die Lumineszenz vollkommen auf und setzt erst wieder mit dem Licht der anderen Bande ein, wenn der Phosphor bis zum Dauerzustand dieser Bande erwärmt wird.

Wenn schon das vorzugsweise Auftreten der einen oder der anderen Emissionsbande eines Phosphors durch dessen Präparationsweise begünstigt wird, so zeichnet sich im allgemeinen doch eine bestimmte Bande bei jeder Substanz durch Intensität, leichte Erregbarkeit und Regelmäßigkeit des Erscheinens vor den übrigen aus: sie wird von Lenard „Hauptbande“ genannt und ist in Abb. 19 stets mit  $\alpha$  bezeichnet. Vor allem bei Anwesenheit von nur wenig wirksamem Metall wird die Hauptbande fast ausschließlich beobachtet. Dem entspricht, daß für sie bei schon relativ geringer Metallkonzentration das Optimum des Nachleuchtens erreicht wird: so erhält man maximale Intensität im Nachleuchten der grünen  $\alpha$ -Bande eines CaCu-Sulfidphosphors schon bei 0,0005% Cu-Gehalt, während die zunächst fast unmerkliche Helligkeit der blauen  $\beta$ -Bande des gleichen Körpers bis zum etwa zehnfachen Kupfergehalt immer mehr anwächst. Bei weiterer Vermehrung des wirksamen Metalles bleibt dann die Stärke der Phosphoreszenz in beiden ungefähr konstant, um schließlich wieder bis auf Null herabzusinken. Durch parallele Messungen über den äußeren Photoeffekt ließe sich feststellen, ob die zu hohe Metallkonzentration bereits den in der lichtelektrischen Abspaltung von Elektronen bestehenden primären Effekt stört oder nur den eigentlichen Lichtemissionsvorgang beeinträchtigt. Die günstigste Konzentration ist überdies für verschiedene wirksame Metalle sehr ungleich; für einige Fälle ist sie in den Beispielen auf S. 123 mitgeteilt. Man sieht daraus, daß sie für Cu etwa zehnmal geringer sein kann als für Sb; für das relativ selten untersuchte Eisen scheint sie noch um eine bis zwei Zehnerpotenzen tiefer zu liegen. <sup>(301)</sup>

Verwendung geringer Mengen des wirksamen Metalles begünstigt ferner die Bildung von Zentren großer Dauer: in einem 0,01 normalen CaBi-Phosphor ist das Auftreten eines Momentanprozesses überhaupt kaum zu beobachten; im 0,1 normalen Phosphor dagegen trägt der Dauerprozeß nur noch weniger als 10% zur totalen Lumineszenzhelligkeit während der Erregung bei, so daß bei deren Aussetzen ein sehr starker sprungweiser Abfall in der Leuchtintensität sich bemerkbar macht; und bei noch höherem Metallgehalt verschiebt sich das Verhältnis immer mehr zugunsten des Momentanprozesses. Wenn daher von einem „günstigsten Metallgehalt“ die Rede ist, muß immer angegeben werden, um

welchen Moment im zeitlichen Verlauf des Leuchtprozesses es sich handelt. Es gibt Fälle, in denen der Momentanprozeß erst bei tausendmal größerer Metallkonzentration sein Optimum erreicht als der von Lenard fast ausschließlich behandelte Dauerprozeß. (24) Aber sogar unter den eigentlichen Phosphoreszenzcentren werden diejenigen kürzerer Dauer relativ immer zahlreicher, je mehr wirksames Metall anwesend ist, so daß z. B. die Abklingungskurve eines voll erregten 0,2 normalen CaBi-Phosphors zuerst bedeutend steiler abfällt als die des 0,1 normalen Phosphors: unmittelbar nach Abschluß der Erregung erscheint dieser um ein beträchtliches weniger hell als jener; schon nach zwei Minuten aber ist die Intensität der beiden Phosphore gleich groß, und von da ab decken sich auch ihre Abklingungskurven. Während also die Zentren großer Dauer in beiden Fällen gleich zahlreich sind, enthält das metallreichere Material mehr rasch abklingende Zentren. Auch langes Glühen bei der Herstellung begünstigt das Entstehen von Zentren großer Dauer, bei nur kurzer Erhitzung bilden sich leichter Zentren geringer Dauer.

Mit großer Regelmäßigkeit gilt das Gesetz, daß Banden, deren größte Nachleuchtintensität bei hohen Temperaturen liegt („Hitzebanden“) eine längere Abklingungsperiode besitzen als Kältebanden; offenbar bedarf es ja bei den Zentren der ersten Art einer größeren Energiezufuhr, um sie aus dem erregten Zustand wieder in den unerregten zu überführen, das Elektron besitzt auf der erregten Bahn größere Stabilität als bei den schnell abklingenden Zentren. Dementsprechend ist ganz allgemein die Nachleuchtdauer der Selenphosphore eine sehr kurze gegenüber derjenigen der Sulfid- und Oxydphosphore.

Zur Erklärung der beschriebenen Erscheinungen hat Lenard sehr bis ins einzelne gehende Vorstellungen über den Bau der Zentren und den Mechanismus des Leuchtprozesses entwickelt, wovon hier das Wichtigste zusammengefaßt sei. Zentrenmoleküle (etwa eines Calciumsulfidphosphors) von der Konstitution  $\text{Ca}_m\text{S}_m$ , deren Atome in Ketten  $-\text{Ca}-\text{S}-\text{Ca}-\text{S}-$  vermutlich ringförmig aneinandergebunden sind, bilden sich bereits im metallfreien Phosphormaterial bei der Präparation, und zwar in beschränkter Menge. Diese Ringe können aus verschiedenen Zahlen  $m$  von Ca- und S-Atomen bestehen und ergeben so, bei Anlagerung von wirksamem Metall, je nach ihrer Größe die Zentren verschiedener

Dauer. Daß die Konstitution der Zentren eine „sperrige“, stark raumbeanspruchende sein muß, dafür spricht schon die Tatsache, daß durch einseitigen Druck alle Phosphore zerstört werden, wobei gleichzeitig die Dichte der Substanz zunimmt; und zwar genügt schon ein geringer Druck, um die Fähigkeit langen Nachleuchtens, das wir jetzt also den größten Zentren zuschreiben müssen, zu vernichten, während es zur Vernichtung der Momentanzentren eines stärkeren Eingriffes bedarf<sup>1)</sup>. Durch Druck zerstörte Phosphore haben die Eigenschaft, unter Einwirkung von Licht sich zu verfärben, und dieser Färbungsprozeß ist von einem äußeren lichtelektrischen Effekt begleitet, so daß man annehmen muß, er werde durch Elektronenabgabe aus den Zentrenmolekülen verursacht. Die Tatsache aber, daß das gleiche auch an nichtleucht-fähigen Sulfidpräparaten ohne wirksames Metall eintritt, wenn nur das Sulfid — evtl. mit einem Zusatzsalz — auf dieselbe Weise durch Glühen dargestellt worden ist wie sonst der vollständige Phosphor, kann als Beweis dafür gelten, daß die Bildung der „Zentrenmoleküle“ nicht an die Anwesenheit des wirksamen Metalls gebunden ist. Durch Anlagerung von Metallatomen an die Zentrenmoleküle entstehen die luminescenzfähigen Zentren; um die zu diesem Vorgang nötige Diffusion der Metallatome zu ermöglichen, muß das Material — evtl. durch Zusatz eines schmelzbaren Flußmittels — teilweise verflüssigt werden; langes Glühen bei der Präparation erleichtert diesen Diffusionsvorgang und begünstigt, da die Metallatome am festesten von den größeren Zentrenmolekülen gebunden werden, die Bildung großer Zentren, während andererseits bei kurzdauernder Erhitzung die Metallatome an den ihnen zufällig nächsten Zentrenmolekülen haften bleiben. Im ersten Falle bilden sich kleine Zentren erst, wenn alle großen, an sich weniger zahlreichen Zentrenmoleküle mit Metallatomen besetzt sind. Daß wirklich diese Diffusionsvorgänge bei der Entstehung der leuchtfähigen Zentren eine maßgebende Rolle spielen, folgt aus zwei Tatsachen: um das Sulfid mit den Zusätzen in einen brauchbaren „Phosphor“ zu verwandeln, muß das Material mindestens auf die Temperatur erhitzt werden, bei welcher „die Verschieblichkeit der

---

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Nach einer eben erschienenen Arbeit von H. K u p p e n h e i m (Ann. d. Physik Bd. 70, S. 81. 1923) werden alle Zentren eines Phosphor unabhängig von ihrer spezifischen Leuchtdauer durch Druck im gleichen zahlenmäßigen Verhältnis zerstört.

Atome durch Diffusion — Schmelzung des Zusatzes und dadurch Erweichung der Masse — beginnt“. Alle kalten, nassen Bereitungsarten versagen gleichmäßig; aber auch vollständige Schmelzung der ganzen Ausgangssubstanz, welche eine homogene gläserne Masse liefert, vernichtet stets die Phosphoreszenzfähigkeit.

Da die Auslösung der Phosphoreszenzemission, d. h. die Rückkehr des Photoelektrons auf die Anfangsbahn, durch die Wärmebewegung der Moleküle herbeigeführt wird, so ist für eine gegebene Temperatur die Wahrscheinlichkeit, daß die molekulare Bewegung ausreicht, um die Elektronen aus ihrer relativ stabilen „erregten“ Bahn in die unerregte Lage zurückkehren zu lassen, desto kleiner, je größer das Molekül ist; d. h. die großen Molekülkomplexe sind die Zentren großer Dauer, und für diese liegt folglich auch der Dauerzustand bei relativ hohen Temperaturen. Daß die Emissionsbanden sowohl als die Absorptionsbanden („Erregungsverteilungen“) den Metallatomen zugeschrieben werden müssen, ergibt sich logisch aus der Wiederkehr analoger Banden in allen Phosphoren mit beliebigem Erdalkali, gleichviel ob Sulfid, Oxyd oder Selenid, bei gleichem wirksamem Metall. Wodurch die gänzlich andere Lage der Absorptionsbanden in den Momentanzentren verursacht wird, darüber ist schwer eine Hypothese aufzustellen. Ihre relativ große Breite dagegen läßt sich durch die kleine Masse dieser Zentren erklären, die eine sehr viel stärkere Beeinflussung durch Nachbarmoleküle und Wärmebewegung erwarten läßt.

Das Auftreten der verschiedenen Banden ( $\alpha$ ,  $\beta$  usw.) eines Phosphors würde dann weiter durch die Valenzen verursacht werden, die bei der Bindung des Metalls an das S- bzw. O- oder Se-Atom beteiligt sind; also etwa für die  $\alpha$ -Bande;  $-\text{Ca}-\text{S}-\text{Ca}-$ , für



die  $\beta$ -Bande:  $-\text{Ca}-\text{S}-\text{Ca}-$  usw. Natürlich sind bestimmte Bindungen



stabiler als andere, die ihnen entsprechenden Banden müssen also am häufigsten und intensivsten auftreten als „Hauptbanden“.

Wie schon erwähnt, läßt sich in dem den Grundstoff des Phosphors bildenden Sulfid auch das Metall durch andere den Erdalkalien nahestehende Elemente ersetzen, zunächst durch weitere Metalle aus der zweiten Vertikalreihe des periodischen Systems. Voraussetzung ist nur, daß die betreffenden Salze im

Sichtbaren keine starke Lichtabsorption aufweisen: die tiefgefärbten Sulfide des Hg und des Cd liefern keine brauchbaren Phosphore <sup>(312)</sup> — immerhin lassen sich einem Calciumsulfidphosphor bis zu 30% CdS zusetzen, ohne daß seine Leuchtfähigkeit vermindert wird. <sup>(279)</sup> Dagegen kann man aus reinem ZnS, MgS und BeS Phosphore herstellen, die denjenigen der Erdalkalisulfide in nichts nachstehen. Am längsten bekannt sind die Zinksulfidphosphore, die als „Sidotblende“ vielfach zur Anfertigung von Leuchtschirmen dienen. Nur bestand früher die Meinung, daß die Lumineszenzfähigkeit eine spezifische Eigenschaft des ZnS selbst sei, während jetzt feststeht, daß dieses ebensowenig wie reines CaS zur Phosphoreszenz erregt werden kann, sondern daß hierzu stets Beimengung eines fremden Schwermetalles, etwa von Cu oder Mn, erforderlich ist. Auch sind die Erregungs- und Emissionsbanden genau wie bei den früher besprochenen Phosphoren wesentlich durch die Natur dieses wirksamen Metalls bestimmt (vgl. Zn-Mn in Abb.19). Was Auslöschung, Temperaturabhängigkeit usw. betrifft besteht vollkommene Analogie zwischen den Zink- und etwa den Calciumsulfidphosphoren. Und schließlich ist auch hier wieder das aus wässriger Lösung ausgefällte amorphe Pulver nicht lumineszenzfähig; es muß vielmehr durch Glühen — wobei kein Zusatzsalz erforderlich, doch eventuell vorteilhaft ist — in den krystallinischen Zustand übergeführt werden. Dabei ist es — entgegen mehrfach in der Literatur gemachten Angaben — ganz gleichgültig, ob sich der reguläre Wurzit oder der hexagonale Sphalerit bildet; die Krystallform hat nur insofern eine gewisse Bedeutung für die Lumineszenzeigenschaften, als die eine oberhalb, die andere unterhalb 1020° entsteht, und die Glühtemperatur ihrerseits für die vorzugsweise Ausbildung der verschiedenen Zentrenarten maßgebend ist. <sup>(316)</sup> <sup>(312)</sup> Die Tatsache aber, daß beim Zinksulfid allein die krystallinischen Modifikationen als Phosphore bildend in Betracht kommen, läßt Zweifel daran aufkommen, ob wirklich in den anderen Sulfidphosphoren, wie Lenard annimmt, glasartige Schmelzflüsse vorliegen, und ob es sich nicht vielleicht auch bei ihnen um allerdings mikrokristallinische Gebilde handelt, die möglicherweise in die Schmelzflüsse eingebettet sein können.

Die Mg-Sulfidphosphore schließen sich gleichfalls in all ihren Eigenschaften den Erdalkaliphosphoren an; als Beispiel ist ein Mg-Bi-Phosphor in Abb.19 aufgenommen. Über mit seltenen Erden

aktivierte Mg-Phosphore wird im folgenden Kapitel zu sprechen sein. Endlich ist als letztes noch fehlendes Metall derselben Vertikalreihe das Beryll zur Herstellung von Phosphoren geeignet gefunden worden, doch stehen hier genauere Angaben noch aus. <sup>(311)</sup>

Auch die Sulfide der Alkalimetalle — also aus der ersten Reihe des periodischen Systems — können als Grundstoff für Phosphore dienen, nur ist wegen der großen Unbeständigkeit dieser Verbindungen ihre Präparation mit sehr viel größeren Schwierigkeiten verbunden und erst teilweise gelungen. Dargestellt wurden bislang mit Fe und Cu aktivierte NaS-Phosphore sowie RbS-Phosphore, die sich im wesentlichen wieder den schon besprochenen ganz analog verhalten; auffallend erscheint nur, daß der Hauptbande des Na-Fe-Phosphors nur ein einziges *d*-Maximum entspricht und daß sie durch ungewöhnliche Schärfe vor den sonst ja meist recht verwaschenen Emissionsbanden ausgezeichnet ist (vgl. Abb. 19). Im übrigen besitzen auch diese Phosphore jeder mehrere Emissionsbanden mit ungleicher Erregungsverteilung, Abklingdauer, Temperaturabhängigkeit usf. <sup>(301)</sup>

In dieselbe Gruppe von Phosphoren dürfte weiterhin die zahlreichen natürlichen und synthetischen fluoreszierenden Flußspatvarietäten zu rechnen sein, die also als CaF-Phosphore anzusprechen wären und von denen gleichfalls im folgenden Kapitel gehandelt werden soll.

Einen etwas anderen Charakter — mindestens was die Bildung der leuchtfähigen Zentren betrifft — besitzen gewisse Salze, die zwar auch mit einem wirksamen Metall aktiviert sein müssen, um lumineszenzfähig zu werden, aber nicht geglüht bzw. geschmolzen zu werden brauchen. Sie können aus flüssiger Lösung auskristallisiert werden und bedürfen nur einer gewissen Erwärmung, um überflüssiges Krystallwasser zu verlieren; Wiederaufnahme von Feuchtigkeit durch Lagern an der Luft verdirbt sie; werden sie als amorphe Pulver ausgefällt, so müssen sie durch Erhitzen — ohne dabei zu schmelzen! — in den krystallinen Zustand übergeführt werden. Hierher gehören u. a. Calciumsulfat, Calciumwolframat <sup>(191)</sup> und Cadmiumsulfat; durch vielfaches fraktioniertes Umkrystallisieren verliert das letztere seine Leuchtfähigkeit vollkommen, doch genügen schon die geringsten Verunreinigungen im Lösungsmittel, um sie wiederherzustellen, wie denn auch das sog. reine Calciumsulfat des Handels in diesem

Sinn niemals wirklich rein ist. Anwesenheit von weniger als  $\frac{1}{10} \text{ ‰}$  Zinksulfat verursacht das Auftreten einer intensiv grünen Phosphoreszenzbande bei ultravioletter Erregung; ähnlich erscheinen durch die Wirkung von Mg- oder Na-Salzzumischungen Phosphoreszenzbanden im Gelb bzw. im Grün: auffallend ist dabei, daß die spektrale Lage der Emissionsbande sehr stark durch die Natur des aktivierenden Na-Salzes beeinflußt wird (siehe Tab. 19). (117)

Tabelle 19.  
Phosphoreszenzbanden von Cadmiumsulfat in  $\mu\mu$ .

Wirksamer Zusatz	NaSiO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> BnO <sub>4</sub>	NaFl	NaCl	NaBr	<u>MnCl</u> <u>MnSO<sub>4</sub></u>
	Grenzen der Bande	486—604	522—616	471—612	510—580	414—600
Maximum	510	566	574	540	480	560

Calciumwolframat, mit einem Schwermetall wie Cu, Mn, Bi aktiviert und erhitzt, ergibt Phosphore, die, soweit sie bisher untersucht wurden, den Sulfidphosphoren in ihrem physikalischen Verhalten sehr ähnlich sind; Verwendung eines Zusatzsalzes scheint bisweilen zur Verbesserung der Leuchtfähigkeit nützlich, ist aber sicher nicht erforderlich, die Erwärmung braucht nicht bis zur Erweichung des Materials getrieben zu werden, sondern nur bis zum Eintritt der Krystallisation; keinesfalls aber über die Temperatur von ca. 1200°, bei der das Wolframat anfängt sich unter Verfärbung zu zersetzen. Die Wolframatphosphore besitzen durchweg mehrere Emissionsbanden mit Maximis im sichtbaren Gebiet, die durch ungleiche Abklingungsdauer und verschiedene Temperaturlage voneinander gesondert sind. Die zugehörigen Erregungsverteilungen verlaufen meist im Ultraviolett, reichen zuweilen (Bi-Phosphor) auch bis ins Sichtbare. Die Intensität und spektrale Lage der Emissions- und Erregungsbanden wird, wie auch sonst, durch die Natur und Konzentration der wirksamen Metalle bestimmt. Daneben aber ist all diesen Phosphoren, unabhängig von der fremden Beimischung, noch eine nur als Fluoreszenz ohne jedes Nachleuchten auftretende Emissionsbande gemein, die sich über das ganze sichtbare Gebiet hin erstreckt, mit einem Intensitätsmaximum bei ca. 500  $\mu\mu$ . Diese Fluoreszenz wird höchst auffallenderweise desto kräftiger, je freier die Substanz von jeglicher Verunreinigung ist, sie ist am stärksten in

ganz reinem Calciumwolframat — es sei denn, daß dieses immer eine durch keine bekannte chemische Methode abtrennbare wirksame Verunreinigung enthält; die Phosphorescenz dagegen, die den vorher zugesetzten wirksamen Metallen angehört, ist in dem reinen Wolframat ganz verschwunden. Die Wolframate des Sr und Ba verhalten sich denen des Ca ähnlich, nur sind sie viel lichtschwächer. Und schließlich lassen auch die reinen Molybdate der Erdalkalien sich zu einer mehr gelblichen Fluorescenz erregen, während hier auch bei Anwesenheit wirksamer Metalle keine Phosphorescenz zu beobachten ist. <sup>(301<sup>a</sup>)</sup>.

Eine besondere Stellung nehmen jene Verbindungen ein, in denen die als wirksames Metall fungierenden Inhomogenitäten erst durch die Einwirkung einer Bestrahlung — mit Röntgen-, Kathoden- oder Radiumstrahlen — freigemacht werden müssen, ein Prozeß, der meist von einer mehr oder weniger kräftigen Verfärbung der Substanz begleitet ist. Diese erworbene Eigenschaft, welche die Photoluminescenzfähigkeit zur Folge hat, ist stets durch Erhitzung, häufig auch schon durch langdauernde Bestrahlung mit ultraviolettem Licht rückgängig zu machen, gehört also offenbar einem ziemlich labilen Zustande an; gleichwohl dürfte auch hier nicht die Rückbildung die Ursache der Phosphorescenzemission sein, sondern die durch Bestrahlung verfärbten Substanzen sind — gerade wie die Lenardschen Phosphore — einerseits phosphorescenzfähig und andererseits durch Licht zerstörbar. Solches Verhalten zeigt z. B. nach Kathodenbestrahlung das NaCl<sup>1)</sup>, das sicher nicht ohne inneren Zusammenhang gleichzeitig mit der Leuchtfähigkeit auch lichtelektrische Leitfähigkeit gewinnt; ebenso der Kunzit, der, in seinem natürlichen Vorkommen lila von Farbe, nur geringe Phosphorescenz erkennen läßt<sup>2)</sup>, durch Radiumbestrahlung jedoch grün verfärbt, bei Erregung mit blauem Licht sehr kräftig nachleuchtet; <sup>(297)</sup> auch manche Fluoritproben werden erst nach Verfärbung

1) Von speziellem Interesse ist es, daß auch das durch die gleiche Ursache gefärbte Na- bzw. K-Hydrid der Elster- und Geitelschen Photozellen eine schwache Phosphorescenz nach Bestrahlung mit kurzwelligem Licht erkennen lassen. Physikal. Zeitschr. Bd. 21, S. 361. 1920.

2) Zum mindesten bei Erregung mit Licht; unter Kathodenstrahlen sind auch die hellila Kunzite stark luminescent, und die dabei emittierten Banden scheinen wesentlich die gleichen zu sein, die als Photoluminescenz an den grün verfärbten Proben beobachtet werden. <sup>(140)</sup>

durch Radiumstrahlen photoluminescent. Wie denn überhaupt das Verhalten der natürlichen Mineralien je nach Herkunft ein äußerst ungleichartiges ist; es ist dies bei der großen Bedeutung spurenweiser Verunreinigungen und der Möglichkeit, daß am Fundort das Gestein langdauernder radioaktiver Bestrahlung ausgesetzt gewesen sein mag, nicht zu verwundern. Im übrigen ist die Zahl der phosphoreszierenden Minerale außerordentlich groß — es finden sich darunter fast alle Edelsteine und Halbedelsteine: farbige Diamanten, Rubin, Smaragd, Aquamarin, Apatit, Willemit, Gips, das natürliche blaufärbte Steinsalz usw.

Die überwiegende Menge der Publikationen, in denen derartige Lumineszenzerscheinungen mitgeteilt werden, bringen aber selten mehr als die Farbe des Leuchtens, allenfalls die ungefähre spektrale Lage der Emissions- und Absorptionsbanden bei einer zufälligen Materialprobe oder auch eine vereinzelte Angabe über die Abklingungsdauer — jede systematische Untersuchung der gesamten Verhältnisse fehlt. Es hätte daher an dieser Stelle keinen Zweck, weiter auf die Beschreibung solcher Beobachtungen einzugehen<sup>1)</sup>. Doch läßt sich vermuten, daß im wesentlichen in allen Fällen die Prozesse sich ebenso abspielen wie bei den Erdalkaliphosphoren; und eben weil diese als die einzigen quantitativ behandelten und durchforschten typischen Beispiele einer großen Klasse zu gelten haben, schien es angebracht, die über sie vorliegenden Resultate mit größerer Ausführlichkeit zu besprechen.

Obzwar sie eigentlich nicht in diesen Zusammenhang gehören, seien schließlich noch wenige Bemerkungen über eine andere Gruppe photolumineszierender Substanzen angefügt, nämlich die Cyandoppelsalze des Platin, von denen vor allem das Bariumplatincyannür bekanntlich in der Leuchtschirmtechnik eine große Rolle spielt. Trotz dieser Bedeutung liegen auch über sie kaum noch exakte Untersuchungen vor; und in mancher Beziehung besteht hier noch dieselbe Unsicherheit, wie sie bezüglich der Erdalkalisulfide vor den Forschungen Verneuil, Boisbaudrans und Lenards herrschte: für dieselbe Substanz wird von verschiedenen Autoren die Farbe des Leuchtens ganz ungleich angegeben, ohne daß dafür eine Begründung existierte. So fluoresciert das Strontiumplatincyannür nach Stokes grün, nach Grai-

<sup>1)</sup> Eine sehr reichhaltige Liste wohl aller bis dahin (1908) bekannten phosphoreszierenden Salze und Mineralien findet man bei Kayser IV.

lich violett; das Kalium-Natrium-Salz nach Grailich zeisiggrün, nach Hagenbach stark gelb; das Bariumplatincyanür zeigt je nach dem untersuchten Material mehrere Emissionsspektren mit einem oder zwei Maximis. Es läge nahe, auch hier wieder spurenweise zufällige Verunreinigungen als den Grund dieser Widersprüche, evtl. sogar als die eigentliche Bedingung der Lumineszenzfähigkeit anzunehmen. Teilweise aber erklären sich die erwähnten Diskrepanzen durch eine andere Ursache: die fraglichen Salze existieren nämlich in verschiedenen Modifikationen, sowohl was ihre Krystallstruktur als was den Krystallwassergehalt anbetrifft; so kommt z. B. das Bariumplatincyanür mit 4 Krystallwassern ( $\text{BaPt}(\text{CN})_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ) in zwei durchaus ungleichen krystallinischen Formen — die eine orange, die andere apfelgrün gefärbt — vor, die sich auch in ihrer Fluorescenzfähigkeit beträchtlich unterscheiden; hierzu tritt noch eine weitere ziegelrote Modifikation mit nur zwei Krystallwassern, die überhaupt nicht zum Leuchten erregt werden kann. <sup>(120)</sup> Da demnach wiederum die besondere Krystallform von grundlegender Bedeutung für das Zustandekommen des Phänomens ist, erscheint es nicht verwunderlich, daß die Salze in Lösung durchweg nicht fluorescieren. Dies gilt übrigens auch für zahlreiche organische Cyanverbindungen. <sup>(94)</sup> Im Gegensatz zu den Sulfidphosphoren überwiegt bei den Platincyanüren immer bei weitem der Momentanprozeß: das Nachleuchten ist sehr schwach und erstreckt sich nur über Bruchteile von Sekunden. Die Elektronen besitzen also auf der erregten Bahn nur sehr geringe Stabilität.

## VIII. Linienfluorescenz von Krystallen.

Die im vorigen Kapitel behandelten Fälle von Photoluminescenz hatten alle das Gemeinsame, daß die Emissionsspektren sowohl wie deren „Erregungsverteilungen“ aus breiten und mehr oder weniger verwaschenen Banden bestehen, und daß zwischen beiden in ihrer spektralen Lage keinerlei erkennbare systematische Beziehung zu existieren scheint. Das gilt selbst dann noch, wenn, wie bei der Dauererregung der Erdalkaliphosphore, die einzelnen Absorptionsbanden (*d*-Maxima) untereinander durch eine zahlenmäßig zu fassende Relation verbunden sind: ein Blick auf Abb. 19 zeigt, daß das gleiche in ihrer Beziehung zur Emissionsbande nicht

gilt. Durchaus verschieden hiervon verhalten sich einige Substanzen, deren Phosphoreszenzspektren eine Reihe mehr oder weniger scharfer Linien aufweist. Da die Absorptionsspektren solcher Körper in der Regel gleichfalls entgegen dem normalen Typus aus schmalen Linien bestehen und dann die Emissionsspektren mit diesen eng gekoppelt sind, indem beide entweder vollkommen zusammenfallen oder doch durch ein ganz klares Serienverhältnis verbunden sind, so erinnern diese Fälle zunächst sehr stark an die Resonanzphänomene, wie sie an Gasen beobachtet werden. Doch ist auch jetzt wieder die Erregungsfähigkeit nicht an die Linien des charakteristischen Absorptionsspektrums gebunden, sondern sie ist auch in anderen Absorptionsgebieten vorhanden, die etwa noch existieren und die zum Lumineszenzspektrum in keiner Beziehung stehen, und besonders zu betonen ist nochmals, daß jetzt eine allenfalls auftretende Polarisierung der Emissionslinien in keiner Weise bedingt ist durch die Polarisierung des erregenden Lichtes. Was also gegenüber den Beispielen des vorigen Kapitels als auszeichnend anzusehen ist, ist dieses: die Quantenbahnen, zwischen denen die Elektronen übergehen, müssen infolge der besonderen lokalen Bedingungen trotz der großen gegenseitigen Nähe der Atome und Moleküle sehr ungestört verlaufen — nur so ist das Entstehen schmaler Linien möglich; und der Elektronensprung muß, mindestens in den Fällen, wo das Emissionsspektrum als Umkehrung des Absorptionsspektrums auftritt, am unerregten Atom ebenso in der einen, wie am erregten umgekehrt in der anderen Richtung vorkommen können.

Durch besondere Unempfindlichkeit gegen äußere Störungen in den für die Lichtemission maßgebenden Elektronenbahnen zeichnen sich bekanntlich die seltenen Erdmetalle aus — eine Eigentümlichkeit, die durch die neue Weiterbildung der Bohrschen Vorstellung vom Aufbau der Atome ihre Erklärung findet. Sie äußert sich z. B. im Auftreten schmaler Absorptionslinien in den festen Salzen der seltenen Erdmetalle. Erdalkalisulfidphosphore mit einer Beimischung seltener Erden lassen sich genau in der gleichen Weise herstellen wie mit Schwermetallen und besitzen alle Eigenschaften, die im vorigen Kapitel ausführlich beschrieben worden sind; sie zeichnen sich lediglich durch die sehr geringe Breite ihrer linienähnlichen Emissionsbanden aus. Ihre sehr helle Phosphoreszenz erreicht schon bei außerordentlich ge-

ringem Metallgehalt — z. B. 1 Teil Samarium auf 25 000 Teile Sulfid — ihre maximale Intensität. Die Farbe des Nachleuchtens wird, je nachdem das wirksame Metall Praseodym, Neodym, Samarium oder Erbium ist, als rosa, grünlich, orange, zitronengelb angegeben, die spektralanalytischen Untersuchungen sind jedoch noch sehr unvollständig, lediglich für einen Samarium-Strontiumphosphor mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zusatz und einem Samarium-Calciumphosphor (<sup>76</sup>) wurden einige ziemlich scharfe Linien beobachtet und gemessen<sup>1</sup>).

Auch leuchtfähige mit seltenen Erden (Pr, Sa, Gd) aktivierte MgS-Phosphore sind, wie im vorangehenden Kapitel erwähnt, bereits dargestellt und mit wesentlich größerer Genauigkeit untersucht worden. Die Erregungsgebiete — im allgemeinen zwischen 230 und 300  $\mu\mu$  gelegen — scheinen denselben Typus breit verwachsener Banden aufzuweisen, wie bei allen anderen analogen Phosphoren; in der Emission dagegen treten wieder — teilweise auf schwach erhelltem kontinuierlichem Hintergrunde — scharfe Linien und schmale Banden hervor. Es ist außerordentlich kennzeichnend, daß während sonst immer — wie aus Abb. 19, S. 131 ersichtlich — nicht nur die Erregungsbanden, sondern auch die Emissionsbanden eines bestimmten wirksamen Metalles in ihrer spektralen Lage sehr beträchtlich von der Natur des als Grundstoff dienenden Sulfids, bzw. von dessen Dielektrizitätskonstante abhängen (man vergleiche z. B. die Bi- $\alpha$ -Bande in den verschiedenen Phosphoren), die sehr viel schärfer definierten Linien einer seltenen Erde im Calcium- und im Magnesiumsulfidphosphor innerhalb der bisher erreichten Meßgenauigkeit koinzidieren: die relative Schmalheit der Banden und ihre Unabhängigkeit von der Natur des umgebenden Mediums ist demselben Grund zuzuschreiben. Als Beispiel diene in Tab. 20 das Emissionsspektrum eines durch Samarium aktivierten CaS- und MgS-Phosphors. (<sup>314</sup>)

In den letzten Vertikalreihen sind die Fluoreszenzbanden von Samarium in Flußspat beigefügt, und man sieht, wie auch diese noch in ihrer Gesamtausdehnung sowohl als in der Lage im einzelnen nur wenig von den anderen Spektren der Tabelle abweichen.

Bedeutend reicher nämlich ist das vorhandene Beobachtungs-

---

<sup>1</sup>) J. de Kowalski et E. Garion: C. R. Bd. 144, S. 836. 1907.

Tabelle 20.

Phosphoreszenzspektren von durch Samarium aktivierten Phosphoren.  
Wellenlängen in  $\mu\mu$ .

CaS + Sa	MgS + Sa	Ca + Sa
	659	
	651	653
	648	
606	606	650 bis 630
601	601	604,2
	594	
570	570	572,5 571,3
566	566	567,5
560	559	
556	556	554

material über die Phosphoreszenz im Flußspat gelöster seltener Erden. Ob synthetisch hergestelltes ganz reines Fluorcalcium zur Photolumineszenz erregt werden kann, darüber ist nichts bekannt, doch ist es zum mindesten sehr unwahrscheinlich. Dagegen ist die Fluoreszenzfähigkeit der natürlich vorkommenden Fluoritarten im allgemeinen so in die Augen fallend, daß sie dem ganzen Phänomen den Namen gab. Der natürliche, meist leicht gefärbte Flußspat enthält jedoch stets in größeren oder geringeren Beimengungen fremde Elemente, vor allem Schwermetalle in kolloidaler Lösung und entspricht somit seiner Konstitution nach den Erdalkalisulfidphosphoren durchaus, nur daß die häufig bei den Sulfiden als Flußmittel dienenden Zusatzsalze in den selbst relativ leicht fließenden Fluoriten nicht nötig sind. Die Emissionsspektren der verschiedenen Flußspatvarietäten sind, wie zu erwarten, je nach der Natur des wirksamen Metalles sehr ungleichartig, sie bestehen im allgemeinen aus einer Anzahl verwaschener Banden, die über das ganze Spektralgebiet vom Ultraviolett bis ins Gelb verteilt sein können. Am häufigsten scheint außer den wohl stets vorhandenen intensiven ultravioletten Banden eine Bande im Blauviolett zu sein, deren Erregung im kurzwelligsten Teil des sichtbaren Spektrums liegt; dann eine vermutlich dem Mangan zuzuschreibende Bande im Grün, deren Erregungsverteilung ganz aufs Ultraviolett beschränkt ist. Die Gesetzmäßigkeiten auch für diese Bandenphosphoreszenz des Flußspates sind den im vorigen Kapitel besprochenen vollkommen analog.

Bei gewissen Flußspatsorten treten neben den von verschiedenen Beimengungen herrührenden verwaschenen Banden, bzw. ihnen übergelagert eine große Anzahl scharfer Einzellinien sowie aus vielen feinen Linien zusammengesetzte Banden auf, deren Zustandekommen der Anwesenheit seltener Erden zuzuschreiben ist. Yttrium und Ytterbium läßt sich in geringer Menge in fast allen untersuchten Fluoritproben direkt nachweisen; besonders reich an diesen Metallen sowie an anderen seltenen Erden sind der Kleophan, der Leukophan sowie auch gewisse purpurgefärbte Kristalle des Flußspates von Werdale, und gerade an diesen Mineralien ist das Auftreten von scharfen Linien im Photoluminescenzspektrum am besten zu beobachten. Ein direkter Nachweis für den Zusammenhang zwischen diesem Phänomen und dem Vorhandensein der seltenen Erden ist zwar für die Photoluminescenz selbst nicht erbracht, wohl aber für die Phosphorescenz bei Erregung mit Kathodenstrahlen, und dies ist vollkommen hinreichend, da Lenard gezeigt hat, daß bei beiden Erregungsarten die gleichen Zentren zum Leuchten gebracht werden, und da in beiden Fällen die Phosphorescenzspektren auch durchaus gleichartig sind. Tatsächlich ist es Urbain gelungen, durch Zusätze von Gadolinium, Terbium, Dysprosium und Samarium synthetisch ein Calciumfluorid herzustellen, dessen Kathodenluminescenz mit der des natürlichen Kleophans ganz identisch ist; und indem immer nur eines der genannten seltenen Erdmetalle dem  $\text{CaFl}_2$  beigemischt wurde, ließen sich die einzelnen dann noch in der Emission auftretenden Linien den einzelnen Elementen zuweisen. Sehr charakteristisch in der Kathodenluminescenz fast aller Flußspatsorten sind die ultravioletten Linien des Gadoliniums  $\lambda = 3120; 3118; 3115 \text{ \AA}$ , und dies ist, wie Urbain angibt, in guter Übereinstimmung mit den von Watteville bei Erregung mit Funkenlicht an natürlichen Mineralien erhaltenen Resultaten; die letzteren sind leider nicht im einzelnen publiziert worden, doch rechtfertigt die erwähnte Übereinstimmung weiterhin den Versuch, die Urbainschen Ergebnisse auch für die Deutung der Photoluminescenzerscheinungen heranzuziehen.

Die optische Sensibilität der verschiedenen im Flußspat gelösten seltenen Erden bei Phosphorescenz-erregung ist sehr ungleich. Praseodym, Neodym und Erbium, die in relativ großen Mengen vorkommen, verursachen, wenn allein vorhanden, das

Auftreten sehr heller Linien, die Anwesenheit geringer Spuren der an sich viel selteneren Elemente Terbium und Dysprosium drängt diese aber sehr stark zurück, so daß fast nur mehr die Spektren der letzteren Elemente hervortreten. Ähnliches gilt selbst für die verschiedenen Linien eines einzelnen Elementes: während z. B. die oben erwähnte Liniengruppe des Gadoliniums selbst bei größter Verdünnung des Metalls in der Lösung noch deutlich und fast ungeschwächt erhalten bleibt, verschwindet eine dem gleichen Elemente zugehörige benachbarte Liniengruppe 3147—3132 Å bei geringen Konzentrationen vollständig. Danach scheint es nicht verwunderlich, daß nicht nur bei Erregung der Phosphoreszenz eines natürlichen Flußspates mit Licht eine große Menge verschiedener Emissionslinien beobachtet werden, sondern auch die Emissionsspektren verschiedener Fluoridexemplare, selbst wenn sie vom gleichen Fundort stammen, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wesentliche Unterschiede aufweisen. Dies tritt bei den Untersuchungen, die Morse<sup>1)</sup> an zwei von Werdale kommenden purpurfarbigen Krystallen ausgeführt hat, deutlich zutage. Die Anzahl der an diesen beiden Stücken gemessenen Linien übersteigt allein im Gebiet zwischen 4700 und 6400 Å 200; dazu kommen noch zahlreiche intensive Linien im Rot sowie vermutlich auch die oben schon genannten Gruppen im Ultraviolett, die infolge der Verwendung gläserner Prismen und Linsen nicht festgestellt werden konnten.

Viele dieser Linien sind außerordentlich scharf; so ist eine intensive Linie bei 5736 Å schon bei Zimmertemperatur nur wenig breiter als die *D*-Linien einer Kochsalzflamme; bei der Temperatur der flüssigen Luft wird sie so schmal, wie die *D*-Linien einer sehr Na-armen Flamme. Ähnliches gilt für zahlreiche weitere Linien. Andererseits scheinen manche in den Morse'schen Aufnahmen vorkommenden breiteren Banden eine Struktur zu besitzen, so daß sie bei größerer Auflösung gleichfalls in feine Linien zerfallen dürften. — Die Erregungsverteilung für die Linienphosphoreszenz des Flußspates liegt vollständig im Ultraviolett, etwa zwischen 2000 und 3500 Å. Also im gleichen Spektralgebiet wie bei den in Sulfidphosphoren eingebetteten seltenen Erdmetallen. Durch Bestrahlung mit Sonnenlicht sind wohl die früher

---

<sup>1)</sup> H. W. Morse: *Astrophys. Journ.* Bd. 21. S. 83. 1905.

erwähnten kontinuierlichen Banden, nicht aber die Linienemission hervorzurufen, und diese setzt auch sofort aus, wenn das erregende Funkenlicht durch eine Glasplatte gefiltert wird, während Zwischenschaltung einer Quarzplatte keinen merklichen Einfluß hat. Je nach der Wellenlänge des erregenden Lichtes nimmt das Phosphoreszenzspektrum ein ganz verschiedenes Aussehen an. Tabelle 21 zeigt die Hauptlinien der Emission eines Krystalles bei Verwendung verschiedenen Elektrodenmaterials zur Erzeugung des Funkens. Man sieht, daß nur die wenigsten Hauptlinien den verschiedenen Spektren gemeinsam sind, und selbst diese geringe Übereinstimmung kann möglicherweise bei dem zu schwachen Auflösungsvermögen der verwandten Optik nur scheinbar sein.

Tabelle 21.

Emissionsspektren eines Fluoritkrystalles bei Erregung mit dem Licht verschiedener Funkenstrecken.

Intensitäten (eingeklammert) in willkürlichen Einheiten geschätzt.

Erregender Funke	Mg	Fe	Cd	Al	Zn	Kohlenbogen	
Hauptlinien des Fluoreszenzspektrums	5283			4753 4914			
				5340 5378			
				5403 5408 5420	5408		
			5481 5619				
	5715 (2)	5715 (20) 5727 (5)	5711 (20) 5723 (10)	5710 (20) 5720 (8)	5720 (2)		
	5736 (100)	5737 (20)	5737 (7)	5732 (3)	5743 (2) 5760 (2)	5733 (100)	
	5803						
		5851 5890 5922 6070		6030	6020		
	6140	6240	6250				

Besonders interessant ist in dieser Beziehung die Linien-  
gruppe zwischen 5710 und 5740 Å, die in den meisten Spektren  
mehr oder weniger hervortritt und in der Tabelle 21 mit Angabe  
der relativen Intensitäten für einen bestimmten Krystall besonders  
hervorgehoben ist. Manche der darin auftretenden Wellenlängen-  
differenzen könnten allenfalls durch Meßfehler erklärt werden, für  
die außerordentlichen Unterschiede in der Intensitätsverteilung  
ist eine solche Deutung aber keinesfalls zulässig, und man muß  
zu dem Schluß kommen, daß es sich hier um eine große Anzahl  
auf engem Spektralbereich liegender scharfer Linien von ungleicher  
Intensität handelt, von denen je nach der erregenden Wellenlänge  
die eine oder die andere emittiert wird. Hierfür spricht besonders  
auch, daß an einem anderen untersuchten Krystall die beiden  
scharfen Linien 5715 und 5736 mit gleicher Intensitätsverteilung  
bei Erregung mit Mg-Funkenlicht auftreten, während das ent-  
sprechende Triplet bei Erregung mit dem Cd-Funken vollständig  
fehlt. Erwähnt sei, daß im Kathodenphosphoreszenzspektrum  
des synthetischen Kleophans eine intensive diffuse Bande zwi-  
schen 5740 und 5710 Å liegt, wie denn überhaupt bei Erregung  
mit Kathodenstrahlen sämtliche Emissionsfrequenzen gleichzeitig  
ansprechen, die mit monochromatischem Licht einzeln hervor-  
gerufen werden können. Diese Ergebnisse legen die Vermutung  
nahe, daß auch in den mit seltenen Erden aktivierten Sulfidphos-  
phoren bei streng monochromatischer Erregung ähnliche Dis-  
kontinuitäten in der Erregungsverteilung, bzw. ähnliche Abhängig-  
keit der emittierten Linien von der genauen Wellenlänge des  
primären Lichtes zu beobachten sein sollte.

Natürlich folgt aus den Morse'schen Versuchen nicht eindeutig,  
daß die Erregungsverteilung der beschriebenen Linienemission aus  
scharfen Linien bestehen müßte, vielmehr könnten mehrere  
breitere Erregungsbanden existieren, deren jeder eine Reihe von  
Emissionslinien entspricht; und je nachdem nun Linien des er-  
regenden Funkenlichtes in ihrer Wellenlänge mit einer dieser  
Banden übereinstimmen, würde die entsprechende Linienserie  
emittiert. Gegen eine solche Hypothese spricht jedoch die große  
Verschiedenheit der Phosphoreszenzspektren für fast alle Er-  
regungsarten, obwohl doch manche der erregenden Funkenpektren  
sehr nahe benachbarte Linien enthalten, während andererseits fast  
alle Funken Linienphosphoreszenz zu erregen imstande sind;

jedenfalls müssen also die einzelnen schmalen Erregungsgebiete sehr dicht aufeinander folgen. Endgültig entscheiden ließen sich diese Fragen erst, wenn man die erregende Wellenlänge möglichst stetig variierte und dabei mit wirklich monochromatischem Lichte statt mit der ziemlich komplexen Strahlung spektral unzerlegten Funkenlichtes arbeitete. Diese letztere Voraussetzung wäre schon unbedingt nötig, um irgendwelche etwaigen Serienzusammenhänge innerhalb eines zusammengehörigen Emissionsspektrums und zwischen diesem und der erregenden Linie festzustellen. Endlich wäre es von großem Interesse, die ultravioletten Absorptionsspektren von Flußspatarten zu untersuchen, an denen Linienphosphorescenz beobachtet wird. Bis jetzt ist nur so viel festgestellt, daß die Wellenlängen der (sichtbaren) Emissionslinien im Absorptionsspektrum in keiner Weise hervortreten.

Die Dauer des Nachleuchtens wird für die Flußspatphosphorescenzlinien als durchweg ziemlich groß bezeichnet; da quantitative Angaben fehlen, kann nicht gesagt werden, inwieweit die von Lenard für die Erdalkalisulfide gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch hier gelten. Jedenfalls aber ist die Abklingungszeit für die verschiedenen Linien eines Krystalles bei identischer Erregung nicht dieselbe, auch ihre Temperaturabhängigkeit ist eine ungleiche. Charakteristisch aber ist vor allem, daß sich beim Flußspat selbst bei Zimmertemperatur und darüber meist eine relativ sehr große Zahl von Zentren noch im „unteren Temperaturzustand“ befinden, d. h. imstande sind, Energie aufzuspeichern — und zwar über außerordentlich lange Zeiten hin —, ohne sie zu emittieren. Daher die sog. Thermoluminescenz, d. h. eine Phosphorescenz bei Erwärmung ohne unmittelbar vorhergehende anderweitige Erregung, hier besonders gut zu beobachten ist. Dabei genügt zuweilen schon eine Temperaturerhöhung um wenige Grad, um einen merklichen Effekt hervorzurufen, während vollständiges Ausleuchten unter Umständen erst bei Erhitzung auf Rotglut erzielt werden kann; auch hier sind wieder die Temperaturen, deren es zur Hervorrufung der einzelnen Linien bedarf, für ein und denselben Krystall sehr ungleich, und es treten neue Linien hinzu, die in der Emission bei Zimmertemperatur nicht wahrzunehmen sind. So ist das „Thermoluminescenzspektrum“ des von Morse untersuchten Flußspates gegenüber der am gleichen Mineral bei Zimmertemperatur durch Funkenlicht erregten Phos-

phoreszenz auffallend reich an Linien im Blau (zwischen  $\lambda = 4000$  und  $5000 \text{ \AA}$ )<sup>1)</sup>.

Ist das Auftreten der Linienphosphoreszenz sicher an die Anwesenheit seltener Erden im Flußspat gebunden, so ist diese allein doch noch nicht ausreichend, sondern es kommt, wie ja auch sonst bei Lumineszenzerscheinungen, sehr wesentlich auf die Art der Verteilung des wirksameren Metalls in der Lösung an. Meist sind die Fluoritproben, an denen Linienphosphoreszenz zu beobachten ist, schichtenweise in größere Stücke eingelagert und zeichnen sich, obwohl klar durchsichtig, durch eine tiefere Färbung aus, die wohl eben von den gelösten seltenen Erdmetallen herrührt. Diese Schichten werden bei Erwärmung des Krystalles über  $300^\circ$  trübe milchig und lassen sich in diesem Zustande auch nach wiedereingetretener Abkühlung nicht mehr zur Linienemission erregen. Die von anderen Metallen herrührende Bandenemission der fraglichen Schichten sowohl als des ganzen übrigen klarbleibenden Stückes wird durch die Erwärmung nicht beeinflusst. In welcher Weise dabei die Verteilung der seltenen Erdmetalle im Inneren des Flußspates verändert wird, läßt sich vorläufig nicht entscheiden, doch erinnert dies ganze Verhalten sehr deutlich an das, was im vorigen Kapitel über die durch Radiumstrahlen verfärbten Mineralien mitgeteilt wurde.

Neben den seltenen Erden gibt das Chrom als wirksames Metall Anlaß zum Auftreten von Linienphosphoreszenz, und zwar, soweit bekannt, nur wenn es in Aluminiumoxyd gelöst ist. Nach Möglichkeit von fremden Beimischungen gereinigte Tonerde zeigt meist eine diffuse weißlich grüne Bandenphosphoreszenz. Doch genügt schon die Anwesenheit von  $\frac{1}{50} \text{ } 0/100$  Chromoxyd, um ganz identisch im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zwei linienartige Banden im Rot deutlich hervortreten zu lassen, zu denen bei größerem Chromgehalt noch einige weitere schwächere Banden treten. Bis auf die Intensität ist dieses Spektrum das nämliche für den farblosen Korund, den blauen Saphir und den roten Rubin; auch sind in dieser Hinsicht natürliche Steine von synthetisch erzeugten nicht zu unterscheiden. Tabelle 22 zeigt das ordentliche Absorptions- und Phosphoreszenzspektrum des Rubins, die im roten Spektralgebiet ganz identisch sind mit der einzigen

---

<sup>1)</sup> H. W. Morse: *Astrophys. Journ.* Bd. 21, S. 410. 1905.

Ausnahme, daß die schwachen Linien 6575–6678 Å bei tiefer Temperatur in der Emission nicht mehr nachgewiesen werden können. Alle Banden rücken mit zunehmender Temperatur nach größeren Wellenlängen und werden dabei zusehends verwaschener; die beiden kräftigsten Banden  $R_1$  und  $R_2$  haben bei Zimmertemperatur noch eine Breite von ca. 2 Å, bei  $-190^\circ$  erscheinen sie als sehr helle scharfe Linien; dabei nimmt ihre Gesamtintensität in der Emission noch merklich zu. Das Absorptionsspektrum

Tabelle 22.

Ordentliches Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrum des Rubins.  
 $\lambda$  in Å

Temper.	$-190^\circ$	$+18^\circ$	$+225^\circ$
	6575 } schwache	6590 } schwache	6610 sehr schwache
	6585 } Doppellinie	bis } Bande	Bande
	6678 } schmale Bande	6690 }	
$R_1$	6918 } starke Linie	6926 intensiveBande	6945 } fast zusam-
$R_2$	6932 } sehr starke	6941 sehr starke	6960 } menhängend
	Linie	Bande	
	6976 } schwache	} Verwaschene	6950 } vier ganz
	6985 } Linien	} Streifen	bis } unscharfe
	7006 } Scharfe	7016 } Schmale	7100 } Streifen
	7036 } Linien	7046 } Banden	

weist dann noch zwei weitere Bandengruppen im Gelb bzw. im Blau auf, die bisher in der Emission nicht beobachtet werden konnten, die sich aber in bezug auf Temperaturabhängigkeit, Polarisation usw. den roten Banden ganz gleichartig verhalten. <sup>(38)</sup> <sup>(39)</sup> Es ist nun aber für den Rubin sehr charakteristisch, daß er neben diesen schmalen linienähnlichen Banden noch ein anderes Absorptionsspektrum besitzt, das im Violett und darüber hinaus als kontinuierliches und für abnehmende Wellenlängen immer stärker werdendes Undurchlässigkeitsgebiet hervortritt, im Grün-gelb aber eine zwar an 1000 Å breite aber doch ziemlich wohl definierte Bande mit einem Maximum bei 5550 Å bildet. Diese Bande spielt in der Fluoreszenzemission keine Rolle; auch ist ihre Temperaturabhängigkeit von ganz anderer Art als die der „Linien“, und so möchte man ihre Existenz als durch wesentlich andere Ursachen hervorgerufen annehmen (vgl. Abb. 21). <sup>(63)</sup>

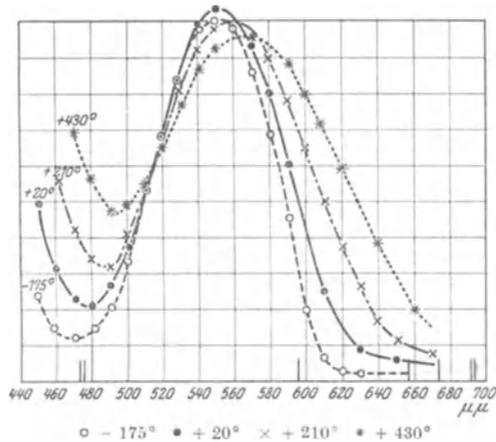
Die vollkommene Identität der Emissions- und Absorptionslinien dagegen läßt sich sehr leicht durch ihre Umkehrbarkeit

experimentell nachweisen: erregt man die Fluoreszenz einer Rubinplatte mit Hilfe seitlicher Belichtung und durchstrahlt die Platte gleichzeitig von rückwärts mit rotem Licht, so werden zunächst bei relativ geringer Intensität dieses letzteren die Lumineszenzlinien hell auf dunklem Grund erkennbar sein. Erhöht man dann allmählich die Helligkeit des durchfallenden Lichtes, so kehrt die Erscheinung sich um, und an derselben Stelle des Spektrums treten nun die Absorptionslinien dunkel auf hellem Grund hervor.

Aus dem Umstand, daß diese Umkehr nicht für alle Linien gleichzeitig auftritt, folgt, daß das Verhältnis zwischen der Intensität von Absorption und Emission in den einzelnen Linien verschieden ist. Die Absorption ist relativ am stärksten gerade in den hellsten Phosphoreszenzlinien  $R_1$  und  $R_2$ ; in diesen tritt daher die Umkehr zuerst auf.

Innerhalb jeder einzelnen Linie setzt wenigstens bei den schwächeren die Umkehr simultan über die ganze Breite hin ein, d. h. innerhalb jeder dieser Linien scheinen Absorption und Emission die gleiche Intensitätsverteilung zu haben, in den Banden  $R_1$  und  $R_2$  dagegen kehren sich die Ränder zuerst um. <sup>(13)(14)</sup>

Dem Rubin sehr ähnlich verhält sich der Smaragd, jedoch ist entsprechend dem Umstand, daß hier für das Chromoxyd nicht reine Tonerde als Lösungsmittel dient, sondern ein Aluminiumberylliumsilikat, das Spektrum ein wesentlich anderes: am intensivsten ist eine Linie 6794 Å und eine augenscheinlich noch nicht ganz aufgelöste Bandengruppe bei 6825 Å. Auch sie treten gleichmäßig in der Absorption und in der Emission auf und sind umkehrbar. <sup>(15)</sup>



Die Hauptabsorptionslinien sind im unteren Teil der Figur angedeutet.

Abb. 21. Absorptionsbande des Rubins im Grün-Gelb.

Alle Linien dieser Krystalle zeigen im Magnetfeld Zeeman-effekte, die wiederum für das Phosphoreszenz- und das Absorptionsspektrum in bezug auf Größe, Symmetrie, Polarisierung völlig identisch sind. Vor allem bei tiefen Temperaturen, wo die Linien ganz scharf werden, ist die Wirkung gut zu beobachten: so werden die beiden Hauptlinien des Rubins in unsymmetrische Quadruplets zerlegt, ein schwächeres Duplet bei 6988—6900 Å wird bei zunehmendem Magnetfeld anfangs verwaschen und zieht sich dann in eine scharfe Linie im Schwerpunkt des ursprünglich vorhandenen Duplets zusammen; die Smaragdlinie bei 6794 Å zeigt in einem Felde von 25 000 Gauß ein unsymmetrisches Duplet usw. Dagegen tritt das Starksche elektrische Analogon zum Zeemaneffekt bei den Rubinlinien so wenig als bei irgendwelchen anderen Lumineszenzlinien in die Erscheinung: bei Anwendung eines elektrischen Feldes von 4500 Volt/cm ist nicht die geringste Andeutung einer Aufspaltung der Linien wahrzunehmen. Da selbst an den schärfsten Linien des Flußspates in Magnetfeldern von über 20 000 Gauß ein Zeemaneffekt nicht nachgewiesen werden konnte, gewinnt die Vermutung Becquerels an Wahrscheinlichkeit, daß Zeemaneffekte ausschließlich an „umkehrbaren“ Lumineszenzlinien hervorgerufen werden können; daß aber die Umkehrbarkeit allein noch keine hinreichende Bedingung für das Zustandekommen des Phänomens ist, lehrt das Beispiel der im folgenden zu besprechenden Uranylsalzphosphoreszenz.

Das Erregungsgebiet der Rubinfluoreszenz erstreckt sich vom Ultraviolett bis ins Gelb mit einem Maximum zwischen 3800 und 3900 Å; ein weiteres relatives Maximum der Erregung liegt im Grüngelb, und dies stimmt durchaus mit dem Vorhandensein der breiten ziemlich intensiven Absorptionsbande zwischen 4800 und 6000 Å überein. Bei größeren Wellenlängen nimmt die Erregungsfähigkeit sehr schnell ab und ist in den Spektralbezirken, in welchen die Emissionslinien hauptsächlich liegen, überhaupt nicht mehr wahrzunehmen; nur innerhalb der intensiven Absorptionslinien  $R_1$  und  $R_2$  ist die Fluoreszenzemission eben dieser Wellenlängen in geringem Maße hervorgerufen, was sich durch die dort auftretende sehr vollständige Absorption des auffallenden Lichtes zwanglos erklärt. <sup>(134)</sup> Messungen darüber, ob ähnlich wie beim Flußspat bei rein monochromatischer Erregung ausschließlich

oder doch vorzugsweise einzelne der Phosphoreszenzlinien zur Emission gebracht werden können, liegen leider nicht vor.

Eine Sonderstellung unter den Substanzen mit diskontinuierlichen Phosphoreszenzspektren nehmen zahlreiche Verbindungen des Urans ein: sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie wohl die einzigen (festen) anorganischen Körper sind, deren Photolumineszenz nicht als durch fremde Beimischungen verursacht nachgewiesen ist. Auch müßten, da alle phosphoreszierenden Uransalze Lumineszenzspektren von unverkennbar dem gleichen Typus aufweisen, ganz unabhängig von ihrer Herkunft und ihrer genaueren chemischen Zusammensetzung, diese allenfalls als „wirksames Metall“ funktionierenden Verunreinigungen immer von derselben Natur sein, was höchst unwahrscheinlich sein dürfte — es handelte sich denn um die radioaktiven Zerfallprodukte. Daß die gerade „aufbrechenden“ radioaktiven Atome des Urans selbst diese Rolle spielen sollten<sup>1)</sup>, scheint darum nicht wohl annehmbar, weil deren Zahl pro Volumeneinheit allzu gering ist, so daß ihre Konzentration noch von einer ganz anderen Größenordnung klein wäre als etwa die der wirksamen Metalle in den Erdalkaliphosphoren. Andererseits sprechen Messungen über die Absorptionsspektren der Uransalze, die wiederum in engstem Zusammenhang mit den Lumineszenzspektren stehen, dafür, daß auch hier nur ein relativ kleiner Prozentsatz aller Moleküle als „Zentren“ aktiv an dem optischen Vorgang beteiligt ist. — Nicht alle Uranverbindungen können durch Bestrahlung mit Licht zu der charakteristischen diskontinuierlichen Phosphoreszenzemission erregt werden: es ist vielmehr auch hier wieder nötig, daß ganz bestimmte Molekülkomplexe in der Verbindung vorhanden sind, nämlich das Uranylradikal  $\text{UO}_2$ . Die Uranylsalze, in denen das Uran sechswertig gebunden ist nach der Formel  $\text{UO}_2\text{X}_2$ , sind fast ausnahmslos photoluminescent, die Uranosalze (mit vierwertigem U) sind es durchweg nicht. Dagegen sind die gleichfalls diskontinuierlichen Absorptionsspektren der Uranosalze denen der Uranylsalze ganz analog, und bei der schon erwähnten engen Beziehung zwischen den beiden Spektren muß man annehmen, daß die Fähigkeit, das Auftreten von Spektren des charakteristischen selektiven Typus hervorzurufen, eine allgemeine Eigenschaft des

---

<sup>1)</sup> Dies ist gelegentlich von J. Becquerel vorgeschlagen worden.

Uranatoms ist, daß dagegen nur die Konfiguration, wie sie im Uranylradikal existiert, es möglich macht, einfallende absorbierte Lichtenergie als sichtbare Strahlung zu reemittieren.

Die Phosphoreszenzspektren der festen Uranylsalze bestehen bei Zimmertemperatur stets aus einer Serie diskreter Banden, deren Breite selten 150 Å übersteigt und deren Maxima so scharf ausgeprägt sind, daß sich ihre Lage mit großer Genauigkeit fixieren läßt. Die Banden liegen alle zwischen 4700 und 6300 Å, ihre Anzahl beträgt meist sieben oder acht, die Intensität ist in der am weitesten nach Violett gelegenen sehr gering, steigt aber in den nächsten rasch an, in der Regel bis zur dritten, stets zwischen 5000 und 5300 Å gelegenen Bande, um dann in den weiter nach Rot folgenden Banden etwas langsamer wieder abzunehmen; ganz ähnlich verläuft die Helligkeitsverteilung innerhalb jeder einzelnen Bande: bei annähernder Symmetrie etwas steilerer Anstieg auf der violetten, etwas flacherer Abfall auf der roten Seite. Wegen der geringen Helligkeit der äußersten, am weitesten nach Rot bzw. Violett zu liegenden Banden entziehen sich diese bei den schwächer leuchtenden Salzen zuweilen der Beobachtung.

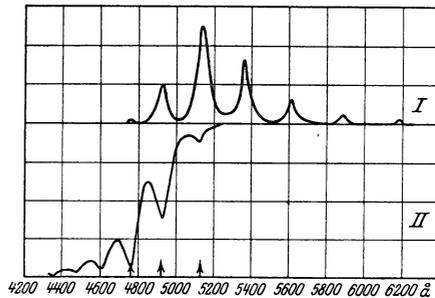
Die Differenzen zwischen den Schwingungszahlen der einzelnen Bandenmaxima sind für ein gegebenes Salz mit großer Annäherung konstant, und die Größe dieser Konstanten variiert auch für die verschiedenen Salze nicht wesentlich; es ist immer annähernd

$\frac{1}{\lambda} = 800 \text{ cm}^{-1}$ . Die gleiche konstante Frequenzdifferenz zwischen den Bandenmaximis tritt nun aber auch in den weiter nach kürzeren Wellen zu gelegenen Absorptionsspektren auf, als deren direkte Fortsetzung somit die Lumineszenzspektren erscheinen. Tatsächlich fallen sogar die letzten im Grünblau gelegenen Banden der Absorption mit den ersten Fluoreszenzbanden vollständig zusammen, diese Banden — ihre Zahl beträgt meist zwei oder drei — sind umkehrbar.

H. Becquerel, der diesen Zusammenhang zuerst ganz klar gestellt hat, macht auf eine Abweichung von der absoluten Konstanz der Frequenzdifferenzen aufmerksam, indem diese in allen beobachteten Fällen eine geringe abnehmende Tendenz zeigen beim Fortschreiten zu größeren Wellenlängen. Das Vorhandensein einer solchen systematischen Abweichung stellen Nichols und Merrit, die sehr eingehende photometrische Messungen durch-

geführt haben, in Abrede, behaupten dagegen mit großer Entschiedenheit und in bewußtem Gegensatz zu Becquerel, daß die Frequenzdifferenzen beim Übergang vom Absorptions- zum Phosphoreszenzspektrum sich sprunghaft ändern, und folgern daraus, daß das letztere ungeachtet eines unleugbaren Zusammenhangs doch nicht eigentlich als Fortsetzung des ersteren aufgefaßt werden könne. Nun haben aber auch Nichols und Merrit die Umkehrbarkeit, also spektrale Identität gewisser Phosphoreszenz- und Absorptionsbanden konstatiert, und diese gehören auch ihrer Frequenzdifferenz nach

zweifellos teilweise zur Serie der weiter im Violett gelegenen Absorptionsbanden. Wenn also die beiden Spektren nicht eine einzige Folge bilden, so wäre der Bruch nicht an der ja gar nicht existierenden Trennungsstelle zwischen Absorptions- und Emissionsbanden anzunehmen, sondern es würden von den Banden, die gleichzeitig in der Absorption und in der Emission auftreten, einige der ersten, andere der zweiten Serie angehören — was nicht sehr wahrscheinlich sein dürfte.



I Fluoreszenz-Spektrum II Absorptions-Spektrum  
Abb. 22. Fluoreszenz- und Absorptions-Spektrum des Uranylkaliumsulfates bei  $+ 25^{\circ}$ .

Die relative Intensität ist freilich bei den einzelnen umkehrbaren Banden sehr ungleich, in der Weise, daß im allgemeinen beim Fortschreiten von kleineren zu größeren Wellenlängen die Absorptionsbanden an Intensität abnehmen, während damit parallel die Helligkeit der Emissionsbanden wächst. Sehr deutlich erkennt man das aus Abb. 22: Kurve I gibt das Fluoreszenzspektrum, Kurve II das Absorptionsspektrum des Uranyl-Kaliumsulfats; in dieser sieht man sehr schön die nach Ultraviolett zunehmende, sich den Banden überlagernde kontinuierliche Absorption; die drei umkehrbaren Banden sind in der Wellenlängenskala durch Pfeile markiert. Auch innerhalb jeder einzelnen Bande ist die Intensitätsverteilung für die Absorption und die

Emission nicht dieselbe; daher denn im Fluoreszenzspektrum die umkehrbaren Banden infolge von Selbstabsorption im Salz gegenüber den anderen Emissionsbanden einen spektral merklich verschiedenen Charakter besitzen können. Besonders klar tritt das in den Fällen zutage, wo schon bei Zimmertemperatur jede Fluoreszenzbande zwei getrennte Maxima ( $\alpha$  und  $\beta$ ) aufweist und dies sich dann im Absorptionsspektrum ebenfalls wiederholt, das seinerseits aus Doppelbanden ( $\alpha'$  und  $\beta'$ ) besteht; beim einfachen Uranyl-sulfat z. B. überwiegt in der Emission durchweg die weiter nach Rot gelegene „Hauptbande“  $\alpha$ , in der Absorption die kurzwelligere „Nebenbande“  $\beta'$  (vgl. Tabelle 25). (155)

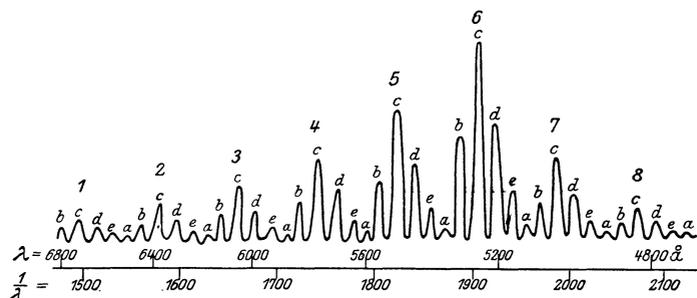


Abb. 23. Fluoreszenzspektren des Uranyl-Ammoniumchlorids bei 20° (ohne Polarisationszerlegung).

Die gleiche Erscheinung ist in noch erhöhtem Grade bei den Uranylalkalidoppelchloriden zu beobachten, die alle sehr ähnliche Spektren aufweisen. Nicht nur zerfällt hier jede der acht Emissionsbanden (Bandengruppen) in fünf schmalere Einzelbanden (siehe Abb. 23), sondern diese bestehen, wie Zwischenschalten eines Nicolschen Prismas zwischen den fluoreszierenden Körper und den Beobachter lehrt, meist aus Duplets mit senkrecht zueinander polarisierten Komponenten; die Absorptionsbanden zeigen dasselbe Aussehen, nur daß wieder die Intensitätsverhältnisse andere sind. Bei manchen dieser Salze läßt sich die Bandenumkehr in allen Einzelbanden über vier Bandengruppen verfolgen. (84) (142) (144) (158) (267)

Schließlich findet man bei genauer photometrischer Durchmessung, daß zahlreiche einheitlich erscheinende Banden anderer Uranylsalze in Wahrheit eine höchst komplizierte Struktur besitzen — so sind auch die beiden als getrennt erkennbaren Maxima

im Uranylsulfatspektrum von einer ganzen Reihe Nebenmaxima begleitet (Abb. 24a u. 24b).<sup>(234)</sup> Diese in Wahrheit stets vorhandene Struktur, die bei relativ großer Breite der Einzelbanden durch Überlagerung verdeckt wird, tritt bei tieferen Temperaturen immer deutlicher hervor. Schon bei der Temperatur der flüssigen Luft sind die Banden immer in eine Anzahl enger

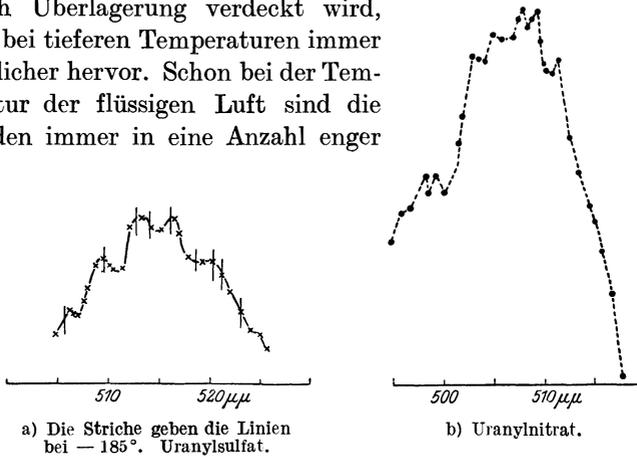


Abb. 24. Struktur von Einzelbanden der Fluoreszenz bei Zimmertemperatur.

Einzelbanden von ungleicher Helligkeit aufgelöst, wie das in den Abb. 25 und 28 schematisch dargestellt ist: die Intensität ist jedesmal durch die Länge der entsprechenden Linie angedeutet, die Linien unter der 0-Achse in Abb. 25 zeigen die Lage der Absorptionslinien. Als Abszissenmaßstab sind nicht die Wellenlängen, sondern die Wellenzahlen gewählt<sup>1)</sup>, im übrigen muß man sich in

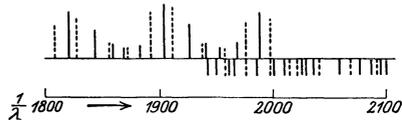


Abb. 25. Fluoreszenz und Absorption des Uranylkaliumchlorids bei  $-185^\circ$ .

beiden Fällen die Spektren nach rechts bzw. links in leichtverständlicher Weise fortgesetzt denken — nur mit allmählich abnehmenden Intensitäten (vgl. hierzu auch Tabelle 23a und b). Wie vorher zwischen den Bandenschwerpunkten sind jetzt zwischen homologen Einzelbanden — sie mögen der Kürze halber als Linien bezeichnet werden — die Frequenzdifferenzen angenähert konstant, so daß also eine ganze Anzahl von Serien äquidistanter Linien zu

<sup>1)</sup> Der in den Originalarbeiten gebrauchten Schreibweise folgend ist in diesen Figuren die Wellenzahl in  $(10\text{ cm})^{-1}$  angegeben, so daß der Wellenlänge  $5000\text{ \AA}$  die Zahl  $2000$  entspricht.

unterscheiden ist — nicht unähnlich den Serien in den Resonanzspektren des Joddampfes. Die Frequenzdifferenzen sind in den verschiedenen Serien nicht ganz gleich, so daß also die relative Lage der Linien von Gruppe zu Gruppe sich meist etwas ver-

Tabelle 23.  
Fluoreszenzbanden des Uranyl-nitrats.  
a) bei  $+25^\circ$ .

	Ungefähre Grenze der Banden	Maximum ( $\lambda$ in Å)
II	6212 — 6150	6188
III	5941 — 5840	5866
IV	5630 — 5550	5585
V	5360 — 5280	5329
VI	5120 — 5060	5086
VII	4900 — 4850	4869
VIII	?	4708

b) bei  $-180^\circ$

(Banden in schmale Linien aufgelöst.)

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark, st = stark.

	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K
I	—	—	—	6515 ss	6493 ss	—	—	—	—	—
II	—	—	—	6169 s	6139 s	6131 m	—	6061 ss	—	6002 s
III	—	5917 ss	5885 s	5858 m	5831 m	5821 s	—	5767 ss	—	5688 m
IV	5682 ss	5634 s	5602 s	5578 st	5556 st	5544 m	5525 s	5489 s	5476 ss	5440 m
V	5417 ss	5373 m	5351 s	5325 st	5305 st	5291 m	5269 s	5241 m	5230 ss	5200 s
VI	5136 s	5136 m	5112 s	5092 st	5068 m	5052 m	5042 ss	4950 m	—	—
VII	4956 m	4914 st	4897 m	4878 s	4856 st	4849 s	—	—	—	—

schiebt. Auch sonst braucht nicht jede Bandengruppe eine vollständige Wiederholung der anderen zu sein; denn abgesehen von dem Einfluß der Selbstumkehr in den kurzwelligsten Fluoreszenzbanden kommen gewisse gesetzmäßig fortschreitende Intensitätsveränderungen vor, derart etwa, daß die hellsten Linien einer Bande relativ desto weniger hervortreten, je weiter die betreffende Bande nach Rot zu liegt. Derartige Verschiebungen sind in der Tabelle 23 b sehr gut zu verfolgen. So kommt es, daß meist die langwelligeren Banden eine verhältnismäßig einfache Struktur aufweisen; diese erinnern dann in ihrem Aussehen sehr lebhaft an die kannelierten Bandenspektren von Gasen, und die Anordnung ihrer Linien ent-

spricht, während eine allgemeine Regel für die Linienverteilung in den komplizierteren Phosphoreszenzbanden sich nicht finden läßt, auch annähernd dem zuerst von Deslandres für solche kannelierten Gasbanden aufgestellten Seriengesetz, wie wir es bei Besprechung der Resonanzspektren im dritten Kapitel kennengelernt haben. Eine weitere Analogie mit den kannelierten Banden der Gase sieht Becquerel darin, daß ebensowenig wie an diesen an irgendeiner Phosphoreszenzlinie der Uranylalze trotz ihrer großen Schärfe bei den tiefsten Temperaturen die geringste Andeutung eines Zeemaneffektes beobachtet werden kann, selbst nicht in einem Magnetfeld von 25 000 Gauß.

Auch jetzt wieder sind häufig einzelne Emissionslinien (ganz unabhängig von der Art der Erregung) ganz oder teilweise polarisiert. Besonders deutlich tritt das bei den Uranylalkalidoppelchloriden hervor, von denen schon bei Zimmertemperatur polarisierte Fluoreszenz ausgesandt wird: bei  $-185^{\circ}$  sind in diesem Falle sämtliche Linien des Phosphoreszenzspektrums parallel oder senkrecht zur Hauptachse des Krystalles polarisiert (ordentliches und außerordentliches Spektrum sind in der Abb. 25 durch ausgezogene bzw. punktierte Linien veranschaulicht), so daß also je nach der Orientierung eines Polarisators, durch welchen man die Phosphoreszenz betrachtet, zwei ganz verschiedene Spektren in die Erscheinung treten. Die analogen Verhältnisse im Absorptionsspektrum lassen sich ebenfalls aus der Abb. 25 ersehen. In anderen Fällen sind nicht alle Linien polarisiert, sondern nur einige, auch diese etwa nur partiell, immer aber ist über das ganze Spektrum hin für homologe Linien Grad und Richtung der Polarisation durchweg identisch.

Bei weiter getriebener Abkühlung werden manche der in flüssiger Luft noch einheitlich aussehenden Einzelbanden fernerhin aufgespalten, bei  $20^{\circ}$  abs. (in siedendem Wasserstoff) sind viele der Linien so schmal und scharf wie etwa die Linien eines Funkenspektrums. Die Temperaturerniedrigung hat aber auch, wie in zahlreichen früher besprochenen Fällen, die andere Folge, daß die Banden sich nach kürzeren Wellenlängen hin verschieben. Und zwar läßt sich hier bei der großen Schärfe, welche die schmalsten Linien meist schon bei  $-193^{\circ}$  charakterisiert, besser als sonst wohl nachweisen, daß es sich nicht lediglich um eine Veränderung der Intensitätsverteilung innerhalb der Bande handelt: die ganze

Bande ändert tatsächlich ihre Lage, so daß z. B. das spektrale Emissionsgebiet bei  $-253^\circ$  sich zuweilen mit dem bei  $+20^\circ$  nicht einmal mehr überschneidet (vgl. Tabelle 24 und Abb. 26).

Tabelle 24.

Verschiebung der Fluoreszenzbanden des Uranylkaliumsulfats mit der Temperatur.

Temperatur	Wellenlängen der Bandenschwerpunkte in Å			
$+20^\circ$	5130	5360	5601	5881
$-193^\circ$	5114,8	5342,4	5590,9	5863,1
$-253^\circ$	5113,5	5341,0	5588,9	5860,5

Doch scheint diese Verschiebung allmählich einem Grenzwert zuzustreben: sie ist bei der Abkühlung von  $-193$  auf  $-253^\circ$  schon sehr viel geringer als bei der von Zimmertemperatur auf

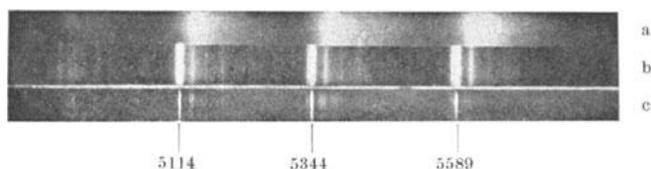


Abb. 26. Fluoreszenzspektrum des Uranylkaliumsulfats  
a bei  $+15^\circ$ ; b bei  $-193^\circ$ ; c bei  $-253^\circ$ .

die Temperatur der flüssigen Luft; während bei einer weiteren Temperaturerniedrigung auf  $-259^\circ$  eine Veränderung zwar auch noch im selben Sinne erfolgt, aber nur um 0,1 bis 0,2 Å. Es sei erwähnt, daß überdies bei tiefen Temperaturen in den Zwischenräumen zwischen den ursprünglich beobachteten Banden zuweilen schwächere Liniengruppen neu auftreten. Die von Nichols und Merrit ausgesprochene Vermutung jedoch, daß die Bandenverschiebung lediglich durch das Verschwinden einiger Komponenten und das Neuhinzukommen anderer vorgetäuscht werde, ist unter Berücksichtigung der Becquerelschen Messungen bei Temperaturen unter  $-190^\circ$  sicher nicht allgemein aufrechtzuerhalten. <sup>(20)</sup>

Wenn schon die Fluoreszenzspektren der verschiedenen Uranylsalze durchweg den gleichen Typus aufweisen, so sind doch die Spektren der einzelnen Verbindungen durch charakteristische Einzelheiten unterschieden. Maßgebend ist aber dabei fast ausschließlich die Säure, während die Natur des zweiten Metalls in Doppelsalzen eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Alle Doppel-

salze mit gleicher Säure haben, wenn nicht identische, so doch ganz analog gebaute Emissionsspektren; das gilt für die Doppelsulfate, -nitrate, -carbonate usw.<sup>1)</sup>; besonders charakteristisch hierfür sind die schon erwähnten Uranylalkalichloride. Von größerer Bedeutung ist dagegen der Krystallwassergehalt: werden Uranylsalze durch Erhitzen von Wasser befreit, so verändern sich ihre Fluoreszenzbanden, und zwar in ganz ungleichartiger Weise: neben Verschiebungen nach Rot oder Violett kommen auch neue Banden zum Vorschein. Sehr interessant ist in dieser Hinsicht das Uranylsulfat (Tabelle 25): die beiden Maxima seiner an

Tabelle 25.

Absorption und Fluoreszenz von Uranylsulfat bei +25°. Wellenlängen der Bandenmaxima in Å.

Fluoreszenz				Absorption		
Wasserhaltige Krystalle		Wasserfreies Salz	Konzentr. wässer. Lös.	Wasserhaltige Krystalle		Konzentr. wässer. Lös.
Serie $\alpha$	Serie $\beta$	Serie $\gamma$	Serie $\alpha$	Serie $\alpha'$	Serie $\beta'$	Serie $\beta'$
4760	—	—	—	4595	4555	—
4930	4894	4843	4930	4755	4720	4720
5150	5098	5049	5150	4925	4880	4890
5395	5340	5285	5390	—	—	5095
5659	—	5538	5630	—	—	—

anderer Stelle beschriebenen Doppelbanden  $\alpha$  und  $\beta$  liegen um rund 50 Å getrennt, wobei  $\beta$ , die Bande kleinerer Wellenlänge, in der Emission bei weitem schwächer ist. Verdampft man durch



Abb. 27. a) Fluoreszenzspektrum des Uranylatriumsulfats } bei -193°.  
 b) „ „ „ Uranylammoniumsulfats }

sorgfältiges Erhitzen alles Krystallwasser, so erscheint ein neues Spektrum, aus einfachen Banden  $\gamma$  zusammengesetzt, die gegen die  $\beta$ -Banden nochmals um ca. 50 Å versetzt sind. Durch Lagern an feuchter Luft nimmt die Substanz allmählich wieder Wasser

<sup>1)</sup> Siehe Abb. 26 und 27.

auf, und nun treten gleichzeitig nebeneinander die drei Bandenserien  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  auf, zunächst aber im Gegensatz zum ursprünglichen Spektrum  $\beta$  sehr viel lebhafter als  $\alpha$ . Daraus läßt sich wohl mit Sicherheit schließen, daß auch  $\alpha$  und  $\beta$  zwei Modifikationen mit verschiedenem Krystallwassergehalt zugeordnet werden müssen. Das Uranylatriumsulfat zeigt sogar je nach dem Hydrierungsgrad fünf verschiedene Varianten seines Fluoreszenzspektrums und deren Superpositionen. Vielleicht läßt sich daher ganz allgemein das Auftreten mehrfacher parallel laufender Bandenserien, wie es ja bei tiefen Temperaturen an allen Uranylsalzen beobachtet wird, mindestens teilweise durch das simultane Vorhandensein von Krystallen mit verschiedenem Wassergehalt erklären. Dabei ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Einwirkung der Hydrierung auf das Spektrum keine direkte ist, sondern hervorgerufen wird durch die auftretende Änderung des Krystallsystems, in dem das Salz jeweils krystallisiert; hierfür spricht der Umstand, daß umgekehrt unter verschiedenen Salzen solche die größte Verwandtschaft in ihren Emissionsspektren zu besitzen scheinen, die im gleichen System krystallisieren. <sup>(155)</sup> <sup>(159)</sup> <sup>(86)</sup> <sup>(148)</sup>

Trotz der engen Verknüpfung zwischen den Phosphoreszenz- und den Absorptionsspektren ist auch bei den Uranylsalzen die Luminescenzerregungsverteilung keineswegs auf die selektiven Absorptionsfrequenzen beschränkt. Sie reicht bei allen Salzen ziemlich gleichmäßig vom Ultraviolett bis etwa ins Blaugrün; dies Gebiet fällt zusammen mit einem Gebiet kontinuierlicher Absorption, die in dem genauer untersuchten Fall des Uranylkaliumsulfats im Violett ziemlich bedeutend, im Blau rasch abfällt und oberhalb 4900 Å praktisch nicht mehr vorhanden ist. Dem kontinuierlichen Absorptionsspektrum sind die charakteristischen selektiven Absorptionsbanden übergelagert, und diese kommen in der Erregungsverteilungskurve nur so weit zur Geltung, als es der vergrößerten Absorption bei diesen Wellenlängen entspricht, genau so wie die Erregungsfähigkeit des Lichtes bei Wellenlängen, die außerhalb des Gebietes der kontinuierlichen Absorption liegen, gänzlich verschwindet. Keineswegs aber ist die Erregung der wohl definierten Bandenphosphoreszenz auf Licht von der Wellenlänge der nicht minder wohl definierten korrespondierenden Absorptionsbanden selektiv beschränkt. Ebenso ist auch die Erregung der einzelnen Emissionsbanden nicht an

bestimmte eng begrenzte Teile des ganzen erregenden Gebietes gebunden, vielmehr wird durch jede Frequenz dieses Gebietes die Emission aller Banden gleichzeitig verursacht, und zwar stets mit der gleichen relativen Intensitätsverteilung. So ist für eine große Anzahl von Substanzen die verhältnismäßige Helligkeit der einzelnen Phosphorescenzbanden im wesentlichen unabhängig davon, ob die Fluorescenz mit den Linien 436, 405, 365, 313, 254  $\mu\mu$  des Hg-Bogens erregt wird. Die nicht sehr bedeutenden Abweichungen besonders für die Banden größter Frequenz erklären sich zwanglos aus der ungleichen Eindringungstiefe der verschiedenen erregenden Wellenlängen und aus der daraus folgenden Ungleichheit der von einem Teil des Fluorescenzlichtes zu durchsetzenden absorbierenden Schicht. <sup>(155)</sup>

Hiermit ist natürlich noch nicht bewiesen, daß wirklich bei monochromatischer Erregung immer alle Frequenzen des Luminescenzspektrums ansprechen müssen: denn die eben besprochenen Resultate wurden bei Zimmertemperatur erhalten und gelten somit notwendig nur für die dann allein beobachtbaren komplexen Bandengruppen. Sie würden somit noch nicht mit der Annahme im Widerspruch stehen, daß durch monochromatisches Licht nur etwa eine Reihe homologer Linien oder eine Serie schmaler Banden, deren je eine in jeder Bandengruppe vorkommt, zur Erregung gebracht wird.

Die Gesamthelligkeit der Fluorescenz von Uranylsalzen ist bei konstanter Erregung zwischen  $+20^\circ$  und  $-250^\circ$  von der Temperatur praktisch unabhängig, d. h. die einzelnen Banden werden in dem gleichen Verhältnis heller, als sie durch Abkühlung schmaler werden. Bei Erwärmung über  $50^\circ$  dagegen nimmt die Helligkeit der Emission schnell ab; so ist sie z. B. für Uranylammiumsulfat bei  $+140^\circ$  schon so geschwächt, daß nur mehr die lebhafteren Banden sichtbar sind, während bei  $+260^\circ$  überhaupt kaum mehr ein Leuchten wahrgenommen werden kann. Diese Temperatur wäre also nach der Lenardschen Nomenklatur die obere Grenze des Momentanzustandes der betreffenden Banden. Denn alle Luminescenzbanden der Uranylsalze befinden sich bei mittleren und auch noch relativ niedrigen Temperaturen schon im oberen Momentanzustand; ja für die Sulfide und Nitrats ist selbst bei  $-193^\circ$  kaum phosphoroskopisch das geringste Nachleuchten nachweisbar, während andere Salze wie die Acetate,

Tartrate, in geringerem Maße auch die Chloride bei der Temperatur des siedenden Stickstoffes ihre Phosphoreszenzbanden im Dauerzustand aufweisen; freilich ist auch in diesen Fällen das Nachleuchten nur auf sehr kurze Zeiten beschränkt und übersteigt nie wenige Sekunden. <sup>(16)</sup> Die Abklingungskurve ist für alle Einzelbanden eines Spektrums vollkommen identisch, insbesondere auch für solche Banden, die ungleiche Polarisierung aufweisen. <sup>(144)</sup>

Außerordentlich kompliziert liegen die Verhältnisse bei der Fluoreszenz der Uranylsalze in flüssiger Lösung, und bei dem Fehlen fast jeden einheitlichen Gesichtspunktes, unter dem die betreffenden Erscheinungen zusammengefaßt werden könnten, sollen hier nur einige der wesentlichsten Punkte berührt werden. In manchen Fällen stimmen die Emissionsspektren der Lösungen ganz oder doch teilweise mit denen der festen Salze überein; in anderen tritt ein neues diskontinuierliches Bandenspektrum auf; oder auch es ist nur eine einzige kontinuierliche Bande vorhanden; manchmal endlich weist die Lösung eines in ungelöstem Zustand hell phosphoreszierenden Salzes gar keine Photolumineszenz auf; einige Beispiele mögen dies erläutern.

Zu der ersteren Kategorie gehört das Uranylsulfat, das in Wasser von Zimmertemperatur nur schwach, in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr lebhaft leuchtet; doch ist das Emissionsspektrum der wässrigen Lösung nicht ganz identisch mit dem der festen Krystalle, vielmehr zeigt es nur die in der Tabelle 25 mit  $\alpha$  bezeichnete Bandenserie, während die vermutlich einer anderen Modifikation zugehörige Nebenserie  $\beta$  fehlt; sehr überraschend und schwer erklärlich ist es, daß umgekehrt im Absorptionsspektrum nur die Serie  $\beta'$  auftritt, nicht aber  $\alpha'$ , um so überraschender, wenn man bedenkt, daß einige der Absorptionsbanden  $\alpha'$  mit Emissionsbanden  $\alpha$ , eine der Absorptionsbanden  $\beta'$  mit einer Emissionsbande  $\beta$  spektral umkehrbar zusammenfallen. Abkühlung auf  $-180^\circ$  verändert das Spektrum nicht wesentlich. Die beiden hellsten Banden sind selbst bei einer Verdünnung von einem Teil konzentrierter Lösung auf 500 000 Teile Wasser noch deutlich erkennbar. <sup>(155)</sup> <sup>(157)</sup>

Uranylkaliumsulfat zeigt in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur überhaupt keine Spur von Fluoreszenz, wohl aber bei Abkühlung unter den Gefrierpunkt, wo dann wieder eine dem festen Salze analoge Bandenemission auftritt.

Sehr viel komplizierter liegt die Sache schon bei den Nitraten: die konzentrierten Lösungen sowohl in Wasser wie in Alkohol zeigen zwei parallellaufende Bandenserien; die Banden der einen Serie, im Alkohol allerdings nur sehr lichtschwach, sind für beide Lösungsmittel identisch und fallen mit den Banden des festen Salzes zusammen; die Banden der zweiten Serie, die bedeutend intensiver und etwa dreimal so breit sind als die der ersten, kommen beim festen Salze nicht vor und sind im Spektrum der alkoholischen gegen das der wässrigen Lösung um ca. 40 Å nach Violett verschoben. Die gesamte Emission ist bei Zimmertemperatur nur schwach, nimmt bei Abkühlung aber schnell zu, ohne daß selbst bei  $-180^\circ$  der Charakter der Spektren wesentlich variierte. Dagegen tritt bei Verringerung der Konzentration auf  $\frac{1}{10}$  an Stelle der diskontinuierlichen Bandenemission ein kontinuierliches Spektrum auf, das sich erst bei tiefen Temperaturen in die zweifache Bandenserie auflöst. <sup>(157)</sup>

Ganz besonders schwer zu übersehen sind die Verhältnisse beim Acetat: selbst die konzentrierte wässrige Lösung zeigt ein kontinuierliches Fluoreszenzspektrum, das bei Abkühlung auf  $-180^\circ$  in eine Folge breiter äquidistanter Banden zerfällt, die jedoch nicht mit denen des festen Salzes koinzidieren; ist die Lösung unter  $\frac{1}{100}$  verdünnt, so tritt bei tiefer Temperatur in den Zwischenräumen zwischen diesen Banden eine zweite Serie gleichfalls beim ungelösten Salze nicht vorkommender wesentlich schmalerer Banden hinzu; bei noch größerer Verdünnung (unter  $\frac{1}{1000}$ ) verschwinden diese beiden Serien und werden ersetzt durch andere sehr verwaschene Banden, die in keinerlei erkennbarer Beziehung zu den vorhergehenden Spektren stehen. Das Fluoreszenzspektrum der eingefrorenen alkoholischen Lösung endlich besteht unabhängig von der Konzentration aus einer großen Anzahl schmaler scharfer Linien. Dies ist besonders auffallend, weil es beinahe das einzige bekannte Beispiel ist für das Auftreten von Linienfluoreszenz an einem Uranylsalz in Lösung. Nichols und Merrit vermuten darum, daß hier vielleicht ein Teil des Salzes beim Einfrieren in feinen Krystallen ausgefallen sein mag; doch stimmen diese Linien nicht nur mit den an der ungelösten Substanz beobachteten nicht überein, sondern sie lassen auch nichts von der für die Fluoreszenzspektren der Uranylsalze charakteristischen Serienanordnung erkennen. Vielmehr erinnern sie

vielleicht eher an die Linienemission anderer in Alkohol gelöster organischer Verbindungen bei tiefer Temperatur, wie sie im folgenden Kapitel zu besprechen sein werden. <sup>(157)</sup> Ganz eindeutig dagegen erscheint der Fall des Uranyl-nitrats in wässriger Lösung: hier erhält sich bei plötzlichem Einfrieren der geschilderte spektrale Lösungstypus mit breiten Banden; wenn man es dagegen durch langsames Kühlen dem Salz ermöglicht auszukristallisieren, so erhält man die das feste Salz kennzeichnenden Linien-serien — freilich auch mit gewissen Modifikationen, die von der engen Nachbarschaft mit den Molekülen des Lösungsmittels her-rühren. <sup>(83)</sup>

Im allgemeinen läßt sich also wohl sagen, daß die Uranyl-salze in flüssiger oder eingefrorener Lösung Fluoreszenzspektre aufweisen, die denen der festen Salze bei Zimmertemperatur in der Hauptsache analog sind, wenschon sie infolge der möglichen Bildung von Hydraten, Alkoholaten und sonstigen Nähewirkungen der Moleküle der Lösungsmittel mit jenen nicht ganz identisch sind, und die aus Serien verwaschener, aber diskreter Banden bestehen, solange die Konzentration hinreichend groß oder die Temperatur hinreichend tief ist. Bei geringer Konzentration aber oder bei erhöhter Temperatur fließen die getrennten Banden in

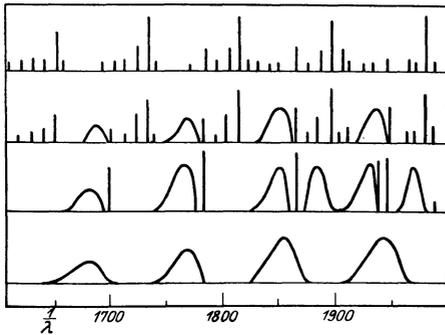


Abb. 28. Fluoreszenzspektrum des Uranyl-natriumphosphates bei Zusatz von Phosphorsäure ( $-185^{\circ}$ ).

eine einzige kontinuierliche Bande zusammen; gleichzeitig nimmt die Intensität der totalen Emission stark ab, und bei einer Temperatur, die für alle wässrigen Lösungen unter dem Siedepunkt liegt, im übrigen aber für verschiedene Salze sehr ungleich ist — z. B. bei

Uranylkaliumsulfat

noch unter  $0^{\circ}$ , für Ura-

nylnatriumacetat erst bei ca.  $+80^{\circ}$  — verschwindet die Fluoreszenzfähigkeit vollständig.

Das Auftreten der scharfen Linienemission bei tiefen Temperaturen scheint ausschließlich an die feste und regelmäßige

Bindung der Moleküle in den Krystallgittern geknüpft zu sein und darum bei den glasflußartig eingefrorenen Lösungen nicht vorzukommen. Sehr deutlich wird die Richtigkeit dieser Auffassung noch durch den Umstand bestätigt, daß, wenn man Uranylsalze (Phosphat, Nitrat) durch Überschuß von Säure aus dem ursprünglich feinkrystallinischen Pulver allmählich in „sirupähnliche“ Lösungen überführt, die bei tiefen Temperaturen als Glas erstarren, die normal vorhandenen scharfen Linien der krystallinen Salze immer mehr gegen breite, verwaschene und zuweilen spektral stark verschobene Banden zurücktreten. Abb. 28 erläutert das für den Fall des Uranylatriumphosphates; in der letzten Zeile, die einem Verhältnis von zwei Mol Säure auf ein Mol Salz entspricht, sind allein noch die „Lösungsbanden“ übriggeblieben. Endlich sei erwähnt, daß auch die bekannte Fluoreszenzbande des Uranglases bei der Temperatur der flüssigen Luft wohl etwas schmaler wird und dabei zwei deutlich getrennte Maxima unterscheiden läßt, ohne daß jedoch irgendeine Andeutung einer Linienstruktur zu erkennen wäre. <sup>(85)</sup> <sup>(62)</sup>

## IX. Fluoreszenz organischer Verbindungen.

Die im sechsten Kapitel besprochenen photochemischen Lumineszenztheorien sind „wie leicht begreiflich in erster Linie im Zusammenhang mit der Untersuchung fluoreszierender aromatischer Verbindungen aufgebaut worden. Denn hier hatte man es einerseits mit einer Gruppe von Körpern zu tun, deren chemische Konstitution weit besser bekannt war als die der meisten anderen in Betracht kommenden Substanzen, etwa der Erdalkaliphosphore; andererseits kommt die Existenz isomerer Modifikationen bei vielen der in Frage stehenden Verbindungen der Vorstellung zu Hilfe, daß wirklich die Lichtemission nur die sekundäre Begleiterscheinung einer primär durch das Licht ausgelösten chemischen Umwandlung sein könnte. Aber die verhältnismäßig gute Kenntnis vom inneren Aufbau der Moleküle legte auch in höherem Grade als bei den weniger verstandenen anorganischen Phosphoren den Versuch nahe, auf die beiden Fragen einerseits nach den Vorbedingungen für das Auftreten des Phänomen überhaupt und andererseits nach den besonderen Eigentümlichkeiten der Emissionsspektren, wie sie jedesmal durch die Konstitution einer

Verbindung bedingt werden, eine zuverlässige Antwort zu finden. In der Tat liegen nicht nur die Luminescenzbanden von mehr oder weniger verwaschener Form für verschiedene Körper in verschiedenen Spektralgebieten, sondern schon sehr früh (1904) hat Goldstein als erster gezeigt, daß an einem großen Teil der aromatischen Substanzen bei tiefen Temperaturen diskontinuierliche Fluorescenzspektren mit scharf begrenzten oft ganz schmalen Maximis auftreten, die für die betreffenden chemischen Verbindungen ebenso charakteristisch sind wie etwa die Linienspektren von Gasen für die Elemente und so eine direkte Spektralanalyse, d. h. eine Rekognoszierung dieser Verbindungen durch Beobachtung der Luminescenzspektren ermöglichen. Es wurde schon lange allgemein angenommen, daß ebenso, wie ja auch für die Absorptionsspektren organischer Farbstoffe, für das Auftreten der Fluorescenz das Vorhandensein ganz bestimmter Atomgruppen notwendig ist, unter denen vor allem der Benzolring eine große Rolle spielt. Doch wurden hier vielfach wieder zweierlei Arten solcher wirksamer Gruppen unterschieden, die etwa als Chromophore und Fluorophore bezeichnet wurden und deren eine die erregende Absorption, die andere die Emission verursachen sollte; dergestalt, daß zum Zustandekommen der Fluorescenz das gleichzeitige Vorhandensein eines Chromophors und eines Fluorophors gegeben sein müßte. So sollte der als Chromophor dienende einfache Benzolring Fluorescenz erst dann verursachen können, wenn ihm noch ein spezifischer Fluorophor, etwa ein Pylonring angegliedert ist.

Eine wesentliche Schwierigkeit blieb dabei immer, daß von zwei chemisch ganz ähnlich konstituierten Substanzen häufig die eine sehr lebhaft, die andere scheinbar gar nicht fluorescierte. Es ist das große Verdienst J. Starks und seiner Mitarbeiter, das ganze Problem auf eine neue Basis gestellt zu haben, indem sie die bisher ausschließlich auf das sichtbare Spektralgebiet beschränkten Untersuchungen bis weit ins Ultraviolett ausdehnten. So ist es ihnen gelungen zu zeigen, daß viele Lösungen, die früher als nicht fluoreszierend galten, in Wahrheit bei entsprechender Erregung kurzwellige Luminescenzbanden emittieren. Damit verschwand gleichzeitig die vorher angenommene Beschränkung auf aromatische Körper, wonach die Ringstruktur eine wesentliche Voraussetzung für die Luminescenzfähigkeit von organischen

Stoffen sein sollte. Daß aber für die aliphatischen Verbindungen die Emissionsbanden fast ausschließlich im kurzwelligen Gebiet liegen und darum früher der Beobachtung entgingen, das liegt nach Stark gerade im Wesen ihres chemischen Aufbaues begründet.

Der Starckschen Hypothese zufolge sind es die gleichen, von ihm Chromophore genannten Molekülkomplexe, deren Vorhandensein sowohl die Bandenabsorption als die Emission bedingt; sie sind also im Sinne der älteren Theorie stets gleichzeitig auch „Fluorophore“, und das Hinzutreten etwa eines Pyronringes zu dem als Chromophor fungierenden Benzolring verursacht jetzt nicht mehr die Fluoreszenz selbst, sondern verschiebt nur die ursprünglich im Ultraviolett gelegene Fluoreszenzbande ins Sichtbare. Auch diese Anschauung wird weiterhin noch etwas zu modifizieren sein<sup>1)</sup>. Jeder Chromophor besteht aus mindestens zwei mehrwertigen Atomen mit je einem nicht vollständig gebundenen („gelockerten“) Valenzelektron. Je größer die Lockerung ist, desto weiter nach langen Wellen zu liegen die Eigenfrequenzen des Chromophors, die übrigens stark gedämpft sind und daher breiten Banden entsprechen. Wie bereits erwähnt, stellt sich Stark in bewußtem Gegensatz zur Bohrschen Theorie durchaus auf den klassischen Standpunkt, wonach die Absorptions- und Emissionsfrequenzen als die Eigenschwingungszahlen quasielastisch gebundener Elektronen anzusehen sind; da aber auch in der Starckschen, schon vor der Einführung des Bohrmodelles entwickelten Theorie die Elektronen bei der Absorption infolge von Energieaufnahme aus ihrer Normallage entfernt werden können und dann bei der auf spiraligen Bahnen erfolgenden Rückkehr in die Anfangslage Schwingungen um diese ausführen<sup>2)</sup>, wodurch die Lumineszenzemission hervorgerufen wird — so ist wiederum keine prinzipielle Schwierigkeit vorhanden, die Starckschen Überlegungen an unsere bisherige Betrachtungsweise anzuschließen. Denn mehr als rein qualitativ läßt sich eine Theorie hier überhaupt noch nicht durchführen: ein Gegensatz zwischen beiden Anschauungen würde sich praktisch erst geltend machen, wenn man die Emissionsfrequenzen wirklich entweder

<sup>1)</sup> Vgl. weiter unten Seite 188.

<sup>2)</sup> Vgl. hierüber J. Stark: Prinzipien der Atomdynamik II, S. 102—131. Leipzig 1915.

als Eigenschwingungszahlen der durch bestimmte Kräfte gebundenen Elektronen oder aus den Energiedifferenzen zwischen dem erregten und dem unerregten Zustande berechnen wollte: hierzu reichen unsere Kenntnisse heute auch im entferntesten nicht aus. Qualitativ gemeinschaftlich aber ist es beiden Theorien, daß je fester die Bindung des Elektrons ist, desto größer auch die Frequenz des primären Lichtes sein muß, damit es Luminescenz erregen kann — Licht von größerer Wellenlänge, selbst wenn es anderweitig im Molekül absorbiert wird, ist hierzu nicht imstande.

Hier muß eine Eigentümlichkeit der Stark'schen Hypothese erwähnt werden, wenn schon ausführlich darauf einzugehen in diesem Zusammenhang nicht am Platze ist; Stark gelangt nämlich auf Grund teilweise sehr spezialisierter Vorstellungen zu dem Resultat, daß das vollständige Absorptionsspektrum eines fluorescenzfähigen Chromophors stets aus einer langwelligen, nach kurzen Wellen zu abgeschattierten und aus einer kurzwelligen nach langen Wellen zu abgeschattierten Bande besteht, die zwangsläufig miteinander gekoppelt sind — und anscheinend noch aus einer weiteren Bande im äußersten Ultraviolett; all diese Banden kehren auch im Emissionsspektrum wieder —, Erregung der Fluorescenz aber ist nur durch Absorption in den kurzwelligen Banden möglich. Da in den einfachsten Verbindungen der Chromophore die Atome bzw. ihre Valenzelektronen am meisten „gesättigt“ sind, so liegt bei ihnen das ganze System von Eigenschwingungen bei den höchsten Frequenzen. So soll in allen Ketonen die Carbonylgruppe = CO als Chromophor wirken; und zwar sollen die Resonatoren für die erste kurzwellige Bande in den Valenzelektronen des Sauerstoffatoms zu suchen sein: deren Sättigung ist am größten, die entsprechende Wellenlänge am kleinsten (sicher unter  $200 \mu\mu$ ) beim freien  $\text{CO}_2$ , während beim Aceton ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ) die Bindung bereits weniger fest ist und dementsprechend die Wellenlänge der kurzwelligen Bande nach  $270 \mu\mu$  rückt; Anlagerung weiterer Gruppen (Nitroso-, Carboxyl-, Phenyl-Gruppen) hat zunehmende Verschiebung nach größeren Wellenlängen zur Folge. Diese Verbindungen besitzen ferner durchweg eine „langwellige“, meist allerdings wenig intensive Bande an der Grenze des Sichtbaren (unterhalb  $400 \mu\mu$ ).

In ähnlicher Weise dienen die Äthylengruppe, die Acetylen-

gruppe, der Benzolring als Chromophore, hier aber sollen die ungesättigten Valenzen des Kohlenstoffs die Absorption bewirken. Insbesondere ist es wieder unter allen Benzolderivaten der isolierte Benzolring selbst, dessen Kohlenstoffvalenzelektronen infolge festester Bindung Eigenschwingungen mit der höchsten Frequenz auszuführen vermögen; alle Veränderungen wie Kondensation, Koppelung, Substitutionen verschieben die Lage der Banden nach größeren Wellenlängen, evtl. bis ins Sichtbare hinein. Tabelle 26 mag dies erläutern.

Tabelle 26.

Ungefähre Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbanden aromatischer Verbindungen in Lösung.

Substanz	Lösungsmittel	Absorptionsgebiet (Maximum)	Emissionsgebiet (Maximum)
Resorufin . . .	Alkohol	500—610 $\mu\mu$ (577)	560—630 $\mu\mu$ (582)
Eosin . . . .	{ Alkohol	480—560 (527)	525—600 (545)
	{ Wasser	— (510)	— (535)
Fluorescin <sup>1)</sup> . .	{ Alkohol	400—560	510—590 (550)
	{ Wasser	390—540 (490)	495—560 (525)
Chininsulfat . .	Wasser	286—375 (355)	410—560 (440)
Anthracen . . .	Alkohol	320—370	360—440
Naphthalin . . .	Alkohol	260—320	300—380
o-Xylol . . . .	Alkohol	230—275	260—313
Benzol . . . . .	Alkohol	230—270	260—300

Die große Schwierigkeit, diese teilweise lediglich durch theoretische Überlegung abgeleiteten Hypothesen zu verifizieren, liegt darin, daß kaum eine Substanz existiert, für die alle fraglichen Banden in einem Spektralgebiet liegen, das zuverlässigen optischen Messungen zugänglich ist. So fallen z. B. für die meisten aliphatischen Körper, deren langwellige Banden an der Grenze des Sichtbaren auftreten, die kurzwelligen Banden ins äußerste Ultraviolett; während umgekehrt die komplizierteren Benzolderivate mit intensiver sichtbarer Fluoreszenz ihre hypothetischen langwelligen Banden im Ultrarot haben sollten. Bezüglich der sog. Erregungsverteilung genügt es, auf das im 6. Kapitel Gesagte und insbesondere auf Abb. 17 hinzuweisen. Im gleichen Zusammenhang wurde auch schon gezeigt, daß die Annahme über die Identität von Absorptions- und Lumineszenzbanden nach dem

<sup>1)</sup> Vgl. S. 180.

vorhandenen Versuchsmaterial nicht aufrechtzuerhalten sein dürfte. Aus den Zahlen der Tabelle 26 geht das ebenfalls ganz deutlich hervor. Freilich ist es möglich, daß bei sorgfältigster Durchmessung in den Spektralgebieten hellster Fluorescenzemission Absorptionsbanden von sehr geringer Intensität aufgefunden werden können; aber dann ist zum mindesten die Intensitätsverteilung in den Absorptions- und den Emissionsspektren eine ganz andere. Das scheint selbst für solche Substanzen zu gelten, die als direkte Beweise für die Richtigkeit der Hypothese angeführt werden; so etwa für das Aceton, dessen „langwellige“ Absorptionsbande bei  $360 \mu\mu$  nur eben noch schwach angedeutet erscheint, während seine Fluorescenzfarbe als blau angegeben wird; oder für das Diacetyl, dessen ziemlich kräftiger Absorptionsbande bei  $440 \mu\mu$  eine bis ins Grün reichende Emission entspricht. <sup>(57)</sup> <sup>(58)</sup>

Demgemäß werden wir im folgenden die Absorptions- und Emissionsbanden einer Substanz als im allgemeinen nicht zusammenfallend anzunehmen haben, gerade wie das ja fraglos bei den Erdalkaliphosphoren der Fall war. Andererseits kann, wie schon früher betont, über einen prinzipiellen inneren Zusammenhang zwischen beiden Spektren auch hier kaum ein Zweifel bestehen. Wie bei Veränderung der Konstitution von Benzolderivaten die Verschiebung der Absorptions- und Fluorescenzbanden immer im gleichen Sinne erfolgt, zeigen die Beispiele der Tabelle 26. Das gilt im allgemeinen auch, wenn für ein und denselben Körper die Spektren durch das Lösungsmittel beeinflusst werden; so rücken etwa beim Fluorescein- und Eosinnatrium beide Banden um annähernd den nämlichen Betrag nach größeren Wellenlängen, wenn statt der wässerigen die alkoholische Lösung untersucht wird. Auch der Verlauf der Banden im einzelnen läßt eine weitgehende Analogie erkennen: die „erste ultraviolette Absorptionsbande“ des Benzols ( $230-270 \mu\mu$ ) zeigt sieben dicht aufeinanderfolgende, ziemlich schmale Maxima und Minima von  $5 \mu\mu$  Breite, im gegenseitigen Abstand von  $8 \mu\mu$ ; sehr ähnliche Struktur weist die Emissionsbande ( $260-290 \mu\mu$ ) auf — auch sie besteht aus engen Einzelbanden, deren mittlerer gegenseitiger Abstand  $6 \mu\mu$  beträgt (Tabelle 27). Dasselbe wiederholt sich mehr oder weniger deutlich beim Naphthalin, Toluol usf. Tabelle 28 bringt hierfür einige Beispiele. <sup>(35)</sup>

Tabelle 27.

Absorptions- und Fluorescenzbanden von Benzol in Alkohol.

Abs.	( $\lambda$ in Å)	2330	2380	2429	2485	2541	2598	2681
Fluor.	„	2599	2635(?)	2679	2754	2827	2910	—
Progr. Phosph.	„	3390}	3520}	3650}	3800}	3970}	4130}	4290}
		3460f	3570f	3710f	3850f	4020f	4190f	4350f

Tabelle 28.

Fluorescenzbanden einiger Benzolderivate in Alkohol.

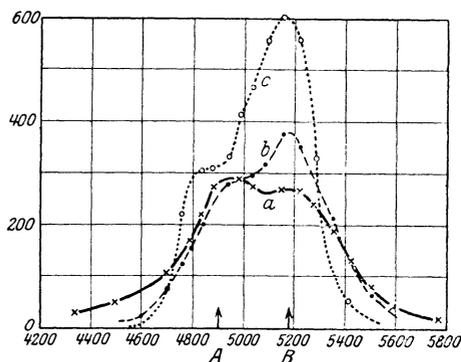
Name der Substanz	2599	2635	2679	2754	2827	2910							
Benzol	2599	2635	2679	2754	2827	2910							
Toluol	2622	2646	2676	2740	2809	2886							
Orthoxytol	2603	2636	2680	2713	2798	2896	3038	3135					
Metaxytol		2685	2715	2802	—								
Paraxytol		2681	2739	2801	2865								
Mesitylen		2698	2712	2747	2786	2863	2972						
Naphthalin	3000	3046	3098	3142	3235	3292	3340	3386	3447	3498	3558	3627(?)	3657(?)
Anthracen	3658	3762	3897	4115	4354								

Wie die Zahlen der Tabelle 27 lehren, scheinen die letzten Absorptionsbanden mit den ersten Fluorescenzbanden zu koinzidieren, wie wir das bei den Uranylsalzen fanden, so daß diese gewissermaßen als Fortsetzung von jenen aufzufassen wären; ähnliche Beispiele finden sich auch sonst, ohne daß jedoch in dieser Beziehung vollkommene Regelmäßigkeit herrscht. Was das Verhältnis der Einzelbanden zueinander betrifft, so lassen sich die ihnen entsprechenden Frequenzen zuweilen (Naphthalin) durch eine lineare, häufiger durch eine quadratische Gleichung darstellen. Baly hat es versucht, die sämtlichen Absorptions- und Fluorescenzbanden solcher Substanzen miteinander in einen zahlenmäßigen Zusammenhang zu bringen, indem er sie auf Grund quantentheoretischer Überlegungen alle gemeinschaftlich aus den ultraroten Eigenschwingungen der Verbindungen herleitet. Die Frequenz  $\nu_v$  jedes Bandenschwerpunktes soll ein ganzzahliges Multiplum dieser niedrigsten Eigenfrequenzen des Moleküls  $\nu_r$  sein, deren ja die besonders hier behandelten Benzolderivate erfahrungsgemäß eine ganze Reihe besitzen:  $\nu_v = n \cdot \nu_r$ . Die Feinstruktur erhält man dann durch Überlagerung der ultraroten Grundschwingung über diese Frequenzen  $\nu_v$ , so daß nach der Formel  $\nu_{v,k} = \nu_v \pm k \nu_r$  jede Bande sich in eine Gruppe von Einzelbanden auseinanderzieht. Baly hat zum Beleg seiner Theorie ein sehr beträchtliches Zahlenmaterial zusammengestellt,

das ziemlich gute Übereinstimmung zu besitzen scheint. Doch ist einerseits, um die verschiedenartigen Daten, die teils an Lösungen, teils an Dämpfen gewonnen wurden, miteinander vergleichbar zu machen, mancherlei willkürliche Korrektur nötig, andererseits gestattet die Zulassung einer ganzen Reihe von Grundschwingungen  $\nu$ , und ihrer ganzzahligen Multipla eine derartige Fülle von Kombinationsmöglichkeiten, daß die Übereinstimmung wohl mehr als eine zufällige bzw. willkürlich herbeigeführte wirkt. Auch daß nur relativ hohe Vielfache der Grundschwingungen — im allgemeinen  $n=9$  und darüber, nie unter 6 — als Frequenzen der Bandenschwerpunkte vorkommen, während alle niedrigeren fehlen, ist auffallend; die prinzipielle Frage, warum bestimmte Schwingungszahlen für die Emission in der Fluoreszenz charakteristisch sind, während andere lediglich in der Absorption in die Erscheinung treten, wird gar nicht berührt. Endlich muß betont werden, daß die Art, in der Baly so, wie es vor ihm Bjerrum für die ultraroten Wasserdampfabsorptionsbanden getan hatte, die Frequenzen  $\nu$ , wohl quantenmäßig bestimmt, das Entstehen der Einzelbanden durch Überlagerung dann aber nach der klassischen Theorie berechnet, nicht aufrechtzuerhalten ist. Noch viel weniger aber darf man die ultravioletten Schwingungszahlen, die, von welcher Theorie man auch ausgeht, sicher im wesentlichen durch irgendwelche Lageveränderungen von Elektronen bedingt werden, so einfach aus den ultraroten Frequenzen herleiten, die ebenso sicher mit den Schwingungen der ganzen Atome im Molekül bzw. den Rotationen des Moleküls selbst in Verbindung zu bringen sind. Statt dessen müßte eine Berechnungsweise verwandt werden, wie sie im 3. Kapitel für die Bandenspektren von Gasen ausführlich besprochen worden ist; derartige Betrachtungen sind aber für die uns jetzt beschäftigenden Spektren noch nicht durchgeführt worden, und darum sollte die Baly'sche Theorie als ein erster Versuch in dieser Richtung zum mindesten nicht unerwähnt bleiben.

Auch bei den komplizierteren Benzolderivaten, wie Fluorescein oder Eosin, läßt sich bei genauer Photometrierung eine Struktur der Absorptions- und Fluoreszenzbanden nachweisen, ohne daß es freilich bis jetzt gelingt, die Einzelbanden ganz aufzulösen. Doch ist wiederum eine Ähnlichkeit im Bau der verschiedenen Banden kaum zu verkennen: so entsprechen etwa am Fluorescein zwei stärkste Erhebungen in der Emissionskurve (bei 550 und

535  $\mu\mu$ ) den Maximis in der Absorption bei 492 und 471  $\mu\mu$  sowie in der weiteren ultravioletten Absorptionsbande bei 320 und 290  $\mu\mu$ .<sup>(154)</sup> Fluorescein und Eosin in verdünnter wässriger Lösung bieten den Vorteil, daß ihre Fluoreszenz nicht nur sehr intensiv ist, sondern daß sowohl ihre Emissionsbande als die erste Absorptionsbande ganz im sichtbaren Gebiet verläuft und somit für exakte spektralphotometrische Messungen besonders geeignet ist. Daher ist es hier gelungen, zwischen der Fluoreszenzfähigkeit und der Form der Absorptionskurve einen Zusammenhang aufzufinden, der, wenn schon in seiner ursächlichen Bedeutung noch ganz ungeklärt, doch höchst charakteristisch zu sein scheint. Die Absorptionsbande des Eosins weist ebenfalls zwei deutlich getrennte Maxima (die mit *A* und *B* bezeichneten Pfeile in Abb. 29) auf, die bei großer Konzentration — 25 g auf 100 cm Wasser — annähernd gleiche Intensität besitzen. Bei diesem hohen Eosingehalt



*a* × 25 gr, *b* • 0,2 gr, *c* o 0,0003 gr auf 100 cm Wasser.  
Abb. 29. Absorptionsbande des Eosinnatriums in wässriger Lösung bei verschiedener Konzentration (auf gleiche Konzentration umgerechnet).

zeigt die Lösung keine Fluoreszenz; bei wachsender Verdünnung wird die Fluoreszenz allmählich merklich, und gleichzeitig — ohne daß dies in der Farbe der Flüssigkeit deutlich zum Ausdruck kommt — beginnt die Absorptionskurve in ihrem Verlauf sich vollkommen zu ändern: das ursprünglich etwas stärker ausgeprägte Maximum *A* tritt gegen *B* immer mehr zurück, und in der hell fluoreszierenden Lösung sehr geringer Konzentration ist es kaum noch schwach angedeutet (vgl. auch Abb. 17 auf S. 105). Dabei nimmt in *B*, auf gleiche molare Konzentration umgerechnet, die Absorption ganz bedeutend, bis auf das Dreifache, zu, während für *A* das Beersche Gesetz angenähert gilt, so daß an Stelle der breiten Bande mit zwei Maximis jetzt eine relativ schmale und steil ansteigende, sehr viel höhere Erhebung tritt. In Acetonwasser (70% Aceton und 30% Wasser)

behält Eosin in allen Konzentrationen seine Fluoreszenzfähigkeit, und hier findet man auch stets den durch Kurve *c* in der Abb. 29 charakterisierten Absorptionstypus. Beim Fluorescein liegen die Verhältnisse ganz analog. Es ist, als wäre das Hervortreten der Bande *B* eine notwendige Bedingung für das Zustandekommen der Fluoreszenz; die Substanz im fluoreszenzfähigen Zustand — wodurch immer dieser bedingt sein mag — scheint ein charakteristisch anderes Absorptionsspektrum zu besitzen wie im nicht-fluoreszierenden. <sup>(193)</sup>

Was im einzelnen den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution aromatischer Körper und der Lage analoger Fluoreszenzbanden betrifft, so wurde die prinzipielle Wirkung der Anlagerung fremder Moleküle an den Benzolring bereits auf S. 178 erwähnt, sie wird auch qualitativ durch die Tabelle 26 illustriert. Substitutionen wirken im allgemeinen desto stärker, je größer die Zahl der Substituenten ist, wobei aber ihre besondere chemische Natur noch eine ausschlaggebende Rolle spielt. Den relativ geringsten Effekt hat die Einführung der Methylgruppe  $\text{CH}_3$  an Stelle von Wasserstoffatomen: die Banden von Toluol und Xylol sind gegen die des Benzols bei deutlichen Unterschieden in der Struktur als Ganzes nicht beträchtlich verschoben. Stärker wirken die Hydroxyl- und die Aminogruppe ( $-\text{OH}$  bzw.  $-\text{NH}_2$ ); in dem letzten Falle ist sehr augenfällig, wie nicht allein der Bandenschwerpunkt weit ins Sichtbare verschoben wird, sondern dabei gleichzeitig auch sich die Feinstruktur vollständig verwischt. Das gilt ebenso für das Anilin gegenüber dem Benzol wie für Naphthylamin gegenüber dem Naphthalin, dessen Banden seinerseits bereits durch die Koppelung mit einem zweiten Benzolring nach größeren Wellenlängen verschoben sind (vgl. die beiden Bandengruppen in der letzten Zeile von Abb. 31). Sehr auffällig ist, wie durch Versetzen einer Anilin- oder Naphthylaminlösung mit  $\text{HCl}$  sich schrittweise ein Absorptions- und Fluoreszenzspektrum herausbildet, das immer mehr an dasjenige des Benzols bzw. des Naphthalins erinnert (Kurve 2 von Abb. 30; 2. bis 4. Zeile der Abb. 31): es entstehen hierbei an Stelle der „ungesättigten“ Aminogruppen  $\text{NH}_2$  „gesättigte“ Chlorhydrate  $\text{NH}_3\text{Cl}$ , die in ihrer Wirkung bzw. ihrer Bindung an die Kohlenstoffatome den Wasserstoffatomen ähnlicher sind und so auch weniger verändernden Einfluß auf das Emissionsspektrum ausüben. Dagegen hat die direkte Ein-

führung von Halogenatomen in die Benzolkerne eine Verschiebung der Banden nach Rot zur Folge, und zwar wächst diese Verschiebung nicht nur mit der Zahl, sondern auch mit dem Atomgewicht der substituierenden Halogenatome. (123)

In der Literatur findet man öfters die Bezeichnungen auxoflor und diminoflor für Substitutionen, welche die Fluoreszenzhelligkeit verstärken bzw. abschwächen, bathoflor und hypsoflor für solche, welche die Fluoreszenzbanden nach größeren bzw. kleineren Wellenlängen hin verschieben; behält man diese Terminologie bei, so sind allgemein schwach bathoflor und meist diminoflor die Alkylgruppen und die Halogene, wesentlich stärker

im gleichen Sinne die Carboxyl- und Nitrogruppen; intensiv bathoflor und auxoflor hingegen sind die Methoxy-, Hydroxyl-, Vinyl-, Aminogruppen. Substitutionen in gesättigten Seitenketten haben nur geringe Wirkung auf die Fluoreszenz des Benzolringes. (121)

Lassen sich bei solchen bloßen Substitutionen allenfalls die neuen Fluoreszenzbanden noch als durch gewisse Veränderungen aus den ursprünglichen entstanden erkennen, so werden die Verhältnisse sehr unübersichtlich, wenn eine ganze Reihe von Atomgruppen zusammentreten, deren jede als Chromophor funktionieren kann, so daß nicht ohne weiteres zu entscheiden ist, welcher von ihnen eine be-

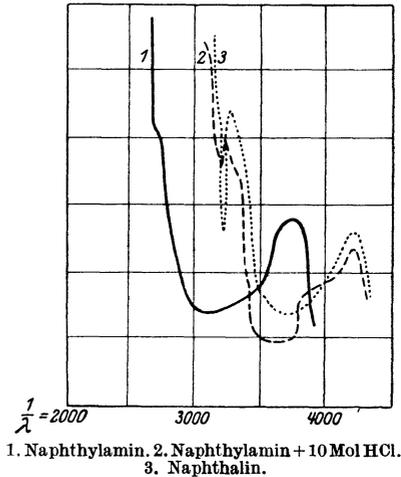


Abb. 30. Absorption des Naphthylamins.

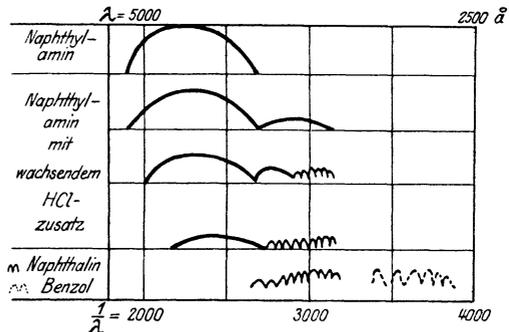


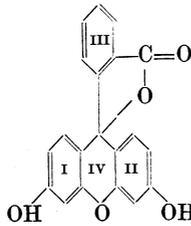
Abb. 31. Fluoreszenz des Naphthylamins.

stimmte Bande zugeschrieben werden muß. Das gilt z. B. für Fluorescein, das wegen der relativ guten quantitativen Erforschung seines Fluoreszenzspektrums in mancher Beziehung besonders interessiert, für Eosin, überhaupt fast alle im Sichtbaren fluoreszierenden Farbstoffe.

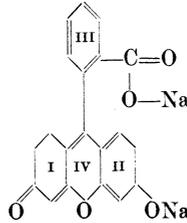
Hier dürfte allerdings unter Hinweis auf die Anmerkung S. 179 eine kurze Erklärung am Platze sein: die neutralen Phenolphthaleinverbindungen, zu denen unter anderen auch Fluorescein und Eosin gehören, sind mit verschwindenden Ausnahmen zwar in Alkohol, aber fast gar nicht in Wasser löslich. In alkoholischer Lösung zeigt das reine Fluorescein zum mindesten keinerlei sichtbare Fluoreszenz und ebenso auch nicht die typische Absorptionsbande im Sichtbaren.<sup>(81) (82)</sup> In Anwesenheit von Alkalien — etwa bei Zusatz von Kalilauge oder Natronlauge — bildet sich alsbald das betreffende Alkalisalz, das nun auch in Wasser löslich ist und sich durch die charakteristische Fluoreszenzfähigkeit auszeichnet. Das Fluorescein und Eosin des Handels sind fast stets eines dieser Salze — meist wohl die Na-Verbindung —, und auf diese beziehen sich, auch wenn ein Hinweis darauf fehlt, alle Angaben über Fluoreszenz, die sich in der Literatur finden. Für gleiche molare Konzentration ist die Fluoreszenzhelligkeit dabei unabhängig von der Natur des Alkali, sie ist praktisch dieselbe beim Zusatz äquivalenter Mengen von Ammoniak, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> usw.<sup>(133)</sup> Der grundlegende Unterschied zwischen dem neutralen Körper und dem Alkalisalz wird von den meisten Autoren darin gesucht, daß die Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Na-Atom gleichzeitig eine asymmetrische Umlagerung des ganzen Moleküls zur Folge hat, wobei in dem einen Phenylring eine chinoide Bindung auftritt (s. u. Formel 1 u. 2). Ähnlicher asymmetrischer Aufbau mit einseitiger chinoider Bindung spielt auch sonst in der Theorie der Absorptionsspektren von Farbstoffen eine große Rolle, wie sie z. B. auch für die Färbung und Fluoreszenzfähigkeit von Resorufin verantwortlich gemacht wird.

Stark ist nun geneigt, die sichtbare Absorption und die Fluoreszenzbande des Fluoresceins bei 500  $\mu\mu$  nicht den Benzolkernen zuzuschreiben, sondern diesen soll lediglich die schwächere ultraviolette Emissionsbande bei 350  $\mu\mu$  angehören, — das wäre eben die bekannte durch die verschiedenen äußeren Störungen

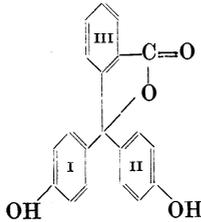
nach längeren Wellen hin verschobene Benzolbande. Die sichtbare Bande hingegen würde durch die chinoid gebundenen Kohlenstoffatome des Pyronringes (in der Formel mit IV bezeichnet) verursacht; zu dieser Hypothese wird man durch den Umstand



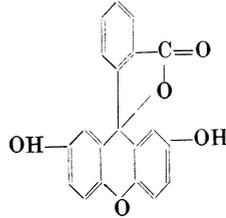
1. Fluorescein (neutral).



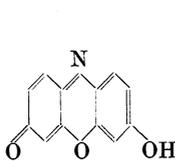
2. Fluoresceinnatrium.



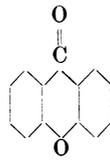
3. Phenolphthalein.



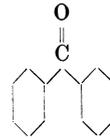
4. Hydrochinonphthalein.



5. Resorufin.



6. Xanthon.



7. Benzophenon.

geführt, daß das dem Fluorescein ganz ähnlich gebaute Phenolphthalein, dem jedoch der Pyronring fehlt (Formel 3), immer nur ultraviolette Fluoreszenz aufweist. Dabei ist bekanntlich Phenolphthalein in alkalischer Lösung intensiv gefärbt, es besitzt eine starke Absorptionsbande bei  $650 \mu\mu$ , die gleichfalls von chinoider Bindung herrühren soll: diese allein genügt also noch nicht zur Erregung der sichtbaren Fluoreszenz, sondern sie muß mit dem Vorhandensein der Ringstruktur vereinigt sein. Stark führt eine ganze Reihe von Substanzenpaaren an, die sich in analoger Weise unterscheiden wie Fluorescein und Phenolphthalein und

von denen immer diejenige mit dem Pyronring sichtbare, die andere nur ultraviolette Fluoreszenz aufweist: so Pyronin und Tetramethyldiamidobenzhydrol, Rosamin und Malachitgrün, ähnlich auch, obwohl einer etwas anderen Gruppe angehörend, Xanthon und Benzophenon (s. S. 187, Formel 6 u. 7). So gelangen wir zu folgender Vorstellung: damit die absorbierte Lichtenergie in der Form von Fluoreszenz reemittiert werden kann, muß der Vorgang während der Zeit seines Ablaufes keinen zu großen äußeren Störungen ausgesetzt sein. Deren Einfluß ist relativ gering, wenn die Bindung des Leuchtelektrons im Chromophor eine enge ist. Dem entsprechen verhältnismäßig kurzwellige optische Frequenzen, und solche sind anscheinend an fast allen organischen Substanzen in der Form von ultravioletter Fluoreszenzemission zu beobachten. Strahlung von größerer Wellenlänge dagegen kann nur auftreten, wenn die betreffenden Elektronen schon in ihrer Normallage stark „gelockert“ sind — dann aber wird im allgemeinen eine auf ein enges Spektralgebiet beschränkte Emission durch die äußeren Störungen unmöglich gemacht. Nur wenn diese durch besonders günstige Konfiguration des Molekülkomplexes — etwa durch Ringbildung — vom Chromophor stark abgeschirmt werden, ist langwellige Fluoreszenz zu erwarten.

Eosin unterscheidet sich vom Fluorescein dadurch, daß die H-Atome des Benzolringes III (im Phthalsäurerest) durch Bromatome ersetzt sind: dies müßte dann indirekt auch noch einen Einfluß auf die Emissionsbande des Pyronringes haben und sie nach dem Rot hin verschieben. Hydrochinonphthalein endlich ist auch in alkalischer Lösung farblos, ihm wird somit auch hier symmetrischer Aufbau ohne chinoide Bindung zugeschrieben, und es hat nur die ultravioletten Fluoreszenzbanden, obwohl es den Pyronring enthält. Dabei ist das Hydrochinonphthalein mit dem Fluorescein isomer (s. S. 187, Formel 4), und dieses Beispiel zeigt besonders deutlich, wie nicht nur die Art und Zahl der Substitutionen, sondern auch ihr Ort im Molekül für dessen ganzes spektrales Verhalten maßgebend ist. Allerdings wird hier die gesamte Symmetrie des Molekülkomplexes gänzlich verändert; in anderen Fällen ist der Einfluß der Isomerie nicht so beträchtlich: so liegen, wie aus den Zahlen der Tabelle 28 hervorgeht, die Fluoreszenzbanden des Ortho-, Meta- und Paraxylols nicht nur im selben Wellenlängengebiet, sondern auch die Einzelbanden sind nur

wenig gegeneinander verschoben, dagegen ist die Helligkeit der Lumineszenz sehr ungleich, weitaus am größten am Orthoxylol, während die Intensität in den beiden anderen Fällen so gering ist, daß nur die 3 bzw. 4 mittleren kräftigsten Einzelbanden sich auffinden lassen. Ähnliches gilt für die o-, p- und m-Modifikationen vieler Substanzen, von denen einige in der Tabelle 29 angeführt werden, aber auch für andere Arten von Isomerie, etwa das Chinolin und das Isochinolin usf. <sup>(121)</sup> Trotzdem derartige vereinzelte Regeln sich herauszubilden beginnen, scheint es bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse noch ganz ausgeschlossen, auch nur angenähert ein Bild davon zu gewinnen, wie die verschiedenen chemischen Bindungsmöglichkeiten die Fluoreszenzfähigkeit der Chromophore wirklich bedingen und beeinflussen. Etwas mehr empirische Übersicht besitzt man wohl bereits über

Tabelle 29.

Substanz	Lage der Fluoreszenzbanden	Intensität (willkürl. Einheit)	Substanz	Lage der Fluoreszenzbanden	Intensität (willkürl. Einheit)	
o-Kresol	3850—2870 Å	20	o-Oxybenzoesäure	4800—3760 Å	10	
m- „	3850—2860	20	m- „	4440—3280	8	
p- „	3850—2920	20	p- „	4080—3230	2	
o-Tolunitril	3760—2870	22	Chinolin		4900—3850	13
p- „	3510—2800	20	Isochinolin		4760—3850	4

die Verhältnisse in den Absorptionsspektren<sup>1)</sup>. Die dort gefundenen Gesetzmäßigkeiten aber, zumal sie sich im allgemeinen gleichmäßig auf fluoreszierende und nichtfluoreszierende Substanzen beziehen, lassen sich doch nicht ohne weiteres übertragen. So müssen wir uns mit dem Gesagten begnügen, eine bloße Aufzählung der außerordentlich mannigfaltigen fluoreszierenden organischen Substanzen sowie ihrer meist nur qualitativ bekannten Fluoreszenzfarben wäre im Rahmen dieser Darstellung überflüssig. Eine sehr reichhaltige Liste dieser Art findet man gleichfalls in

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber z. B. H. Ley: Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1910.

Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Band IV. Seit deren Publikation ist unter anderen von Ley und Engelhard allein die ultraviolette Fluoreszenz von nahezu 150 aromatischen Verbindungen untersucht worden.

Eng verwandt mit der eben behandelten Frage nach dem Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und den Fluoreszenzspektren ist das auch noch recht wenig geklärte Problem, inwieweit die Fluoreszenz einer gelösten Substanz durch das Lösungsmittel beeinflusst wird. Man kann nämlich im allgemeinen eigentlich gar nicht von den Fluoreszenzeigenschaften eines Stoffes schlechthin sprechen, sondern nur von seiner Fluoreszenz in einem gegebenen Lösungsmittel. Die früher schon erwähnte Verschiebung der Emissionsbande von Fluorescein, wenn man von der alkoholischen zur wässrigen Lösung übergeht, ist relativ unbedeutend. Dagegen variiert die Fluoreszenzfarbe des von Kaufmann und Beiswanger eingehend untersuchten Dimethylnaphtheurhalins wie aus Tabelle 30 ersichtlich in allen Nuancen zwischen Grün und Rotorange, je nach der Natur des verwandten Lösungsmittels. Leider lassen diese bloßen

Tabelle 30.

Fluoreszenz des Dimethylnaphtheurhalins.							
Lösungsmittel:	Ligroin	Äther	Pyridin	Aceton	Lävulinsäure	Äthylalkohol	Methylalkohol
Fluoreszenzfarbe:	grün	grüngelb	gelb	orangegelb	orangegelb	orange	rotorange
Dielektrizitätskonstante:	1,86	4,38	8,08	12,4	20,7	21,7	32,5

Farbenangaben nicht erkennen, ob es sich dabei um die allmähliche Verschiebung einer Bande, um das Auftreten neuer Banden oder nur um relative Bevorzugung einer von mehreren gleichzeitig vorhandenen Banden in jedem Lösungsmittel handelt. Immerhin scheint es, daß, freilich mit einigen Ausnahmen, der Schwerpunkt im Lumineszenzspektrum mit wachsender Dielektrizitätskonstante des Mediums sich nach größeren Wellenlängen verschiebt, in Analogie mit der von Lenard für die Erdalkaliphosphore gefundenen Regel.

Es sind aber auch zahlreiche Stoffe vorhanden, die wie einige der weiter oben bereits erwähnten in wässriger oder alkoholischer Lösung intensive selektive Absorption im sichtbaren Spektralgebiet aufweisen, also sicher wirksame Chromophore enthalten und doch nicht zu sichtbarer Fluoreszenz erregt werden können. Hierher gehören z. B. Farbstoffe wie Purpurin, Methylblau, Alkali-

blau, Malachitgrün u. a. m. Werden diese Körper dagegen in anderen Medien gelöst — in Bernsteinsäure, Eiweiß, Gelatine —, so fluorescieren sie lebhaft, ohne daß ihr Absorptionsvermögen wesentlich verändert würde. Es scheint nicht uninteressant, daß unter den eben aufgezählten Substanzen sich auch Malachitgrün befindet, dessen mangelnde Fluorescenzfähigkeit in alkoholischer Lösung im Vergleich mit dem Rosamin auf das Fehlen des Pyronringes zurückgeführt wurde. Die Störungen, die dort das Zustandekommen der Luminescenzemission verhinderten — nach J. Stark die zu große relative Beweglichkeit der nicht ringförmig gebundenen C-Atome im Molekül — müßten also nun durch die besonderen Eigenschaften der festen Lösungsmittel beseitigt sein. Im übrigen hängt auch jetzt wieder die Fluorescenzfarbe von der Natur des Lösungsmittels ab: sie ist für Alkaliblau in Eiweiß grünlich, in Gelatine rot usw. Daß in derartigen festen Lösungen die Fluorescenz teilweise in kurzdauernde Phosphorescenz übergeht, wurde schon an anderer Stelle mitgeteilt<sup>1)</sup>. Dabei zeigt bei phosphoroskopischer Beobachtung häufig ein Farbenumschlag während des Abklingens, daß auch in diesen Fällen zwei oder mehr getrennte Banden von verschiedener Wellenlänge und ungleicher Abklingungsdauer nebeneinander existieren können. Mit wachsendem Wassergehalt der Gelatine nimmt die Dauer des Nachleuchtens für alle Banden ab. (180)

Gegenüber diesen phosphorescierenden festen Lösungen nehmen, sowohl was die Intensität und Dauer ihres Nachleuchtens als auch was weitere Besonderheiten ihrer Spektren betrifft, die von E. Tiede entdeckten „Borsäurephosphore“ eine ausgezeichnete Stellung ein. Es sind das Lösungen sehr geringer Konzentration (Größenordnung  $0,1\text{‰}$ ) von aromatischen Verbindungen in Bortrioxydhydrat, die in vieler Beziehung den Lenardschen Sulfidphosphoren zu vergleichen sind. Während es sich bei der Phosphorescenz von Lösungen in Gelatine, Bernsteinsäure usw. im allgemeinen nur sozusagen um ein „Einfrieren“ der sonst lediglich als Fluorescenz vorhandenen Emissionsspektren handelt, treten hier teilweise ganz neuartige Banden im Dauerleuchten auf, die beim Schmelzen des Phosphors vollständig verschwinden; dagegen die gewöhnlichen Fluorescenzbanden der betreffenden

---

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 94.

Substanz, die daneben auch in den festen Borsäurephosphoren mit relativ kurzer Leuchtdauer (als „*M*-Leuchten“) noch vorhanden sind, beim Übergang in den flüssigen Aggregatzustand eben als Fluoreszenz erhalten bleiben. (317)

Die Phosphoreszenzbanden der Borsäurephosphore sind gerade wie diejenigen der Erdalkaliphosphore, durch Dauer-, Ultraviolett- und Momentanprozeß mit verschiedener Erregungsverteilung hervorzurufen; für den Dauerprozeß koinzidiert diese mit Gebieten selektiver optischer Absorption (*d*-Maxima); auch strebt hier die Erregung mit wachsender Bestrahlungszeit und -intensität einem Sättigungswert zu, der allerdings nur schwer ganz zu erreichen ist, wegen der in diesem Fall bei weitem überwiegenden Zahl von Zentren kurzer Dauer. Aus dem nämlichen Grunde ist keine Ausleuchtung oder Tilgung durch kurzweiliges Licht zu beobachten, wie denn auch die Temperaturabhängigkeit der Banden in dem ganzen Intervall zwischen  $-180^{\circ}$  und dem Schmelzpunkt eine sehr geringe ist. Was aber die Borsäurephosphore besonders im Vergleich mit den Erdalkaliphosphoren auszeichnet, ist der Umstand, daß die Emissionsspektren stets aus einer Anzahl von Teilbanden zusammengesetzt sind, die nicht unabhängig voneinander erregt werden können, indem sie gleiche Erregungsverteilung und gleiche Temperaturabhängigkeit besitzen; sie sind also im Sinne der Lenardschen Theorie als Teile einer einheitlichen Bande anzusprechen, die von gleichartigen Zentren aus dem gleichen Erregungszustande heraus je nach nicht weiter bekannten Umständen ausgestrahlt werden können. Übrigens ist der Typus dieser Phosphoreszenzspektren bei verschiedenen Substanzen ziemlich schwankend: während manchmal bloß zwei oder drei sehr verwaschene Maxima sich von einem kontinuierlichen Grund abheben (Phthalsäure, Fluoresceinnatrium), zeigt sich in anderen Fällen eine Reihe von schmalen, deutlich getrennten Banden, mit vor allem nach kurzen Wellen zu recht scharf abfallenden Kanten (Naphthalin, Phenanthren). Eine allgemeingültige Beziehung läßt sich, wie gesagt, zwischen den neuen Emissionsspektren und denen der flüssigen — etwa alkoholischen Lösungen — zur Zeit kaum konstruieren, mindestens nicht für die Fälle, wo die Banden relativ unscharf und wenig charakteristisch sind; so z. B. beim Fluorescein, dessen Borsäurephosphoreszenz drei Maxima: 465—485, 505—520, 545 bis

565  $\mu\mu$  aufweist, während eine Absorptionsbande bei 430—450  $\mu\mu$  liegt — womit die in Tabelle 26, S. 179 angeführten Werte für die alkoholische Lösung zu vergleichen wäre. Dagegen läßt sich für andere Gruppen von Verbindungen, die auch in flüssiger Lösung schon deutlich diskontinuierliche Absorptions- und Emissionsbanden aufweisen, ein gewisser systematischer Zusammenhang zwischen den sämtlichen Luminescenz- und Absorptionsspektren einer Substanz erkennen, wie sie unter verschiedenen Versuchsbedingungen zur Erscheinung kommen. Es ist auch hier wieder anzunehmen, daß die nämlichen Verhältnisse, die das Auftreten relativ schmaler Banden in einem kondensierten System überhaupt ermöglichen, die spektrale Lage dieser Banden von den Einwirkungen durch Nachbarmoleküle einigermaßen unabhängig machen. Die Absorptionsbanden in alkoholischer Lösung und im Borsäurephosphor fallen hier stets zusammen, und wenn auch trotz ins Auge fallender Regelmäßigkeiten (vgl. Abb. 32, S. 198) noch nicht wie bei den Uranylsalzen einzelne Serienfolgen zahlenmäßig zu erfassen sind, so bilden doch die Emissionsbanden wieder eine deutliche Fortsetzung des Absorptionsspektrums in der Weise, daß in einem mittleren Spektralbereich eine Anzahl von Frequenzen beiden gemeinsam ist, also umkehrbare Banden darstellen. Andererseits kehren häufig die gleichen Banden wie in der Borsäurephosphorescenz auch in Luminescenzspektren wieder, die unter ganz anderen Bedingungen hervorgerufen werden, und von denen noch im folgenden zu sprechen sein wird.<sup>(299 a)</sup> Allerdings ist die Intensitätsverteilung in diesen Spektren im allgemeinen eine ungleiche, in der Regel ist auch ihre Ausdehnung verschieden, indem das eine Mal vorzüglich oder ausschließlich die kurzwelligeren, das andere Mal die langwelligen Banden ausgebildet sind. Möglichst vollständige Zusammenstellungen solcher Parallelen finden sich für drei Beispiele in Tabelle 33, S. 203.

Die Anzahl der aromatischen Substanzen, die in Borsäurephosphoren sich als aktiv erweisen, ist zwar sehr beträchtlich: neben den schon erwähnten z. B. auch noch Naphthylamin, Hydrochinon, Eosin, Chinin usw.; merkwürdigerweise sind aber einzelne Verbindungen, die sonst leicht zur Fluorescenz erregt werden können, gerade hier wenig wirksam, so das Anthracen, das mit Phenanthren nicht nur isomer ist, sondern sich unter anderen

Verhältnissen ihm auch ganz analog zeigt. Eine Aktivierung der Borsäure mit anorganischen Substanzen, selbst wenn diese sonst phosphorescieren wie Uranylsalze oder Platincyantüre, gelingt nicht. Auch läßt sich das Bor nicht durch andere ihm nahestehender Elemente, etwa Aluminium, ersetzen; und schon wenn das Bortrioxydhydrat durch Aufnahme oder Abgabe von Wasser in Orthoborsäure oder Borsäureanhydrid verwandelt wird, werden die Phosphore alsbald zerstört. Die Frage, ob es sich bei dieser ganz spezifischen Wechselwirkung zwischen Borsäuretrioxydhydrat und bestimmten aromatischen Körpern um die Bildung neuartiger chemischer Verbindungen handelt, wurde zwar experimentell noch nicht sicher entschieden, ist aber schon mit Rücksicht auf die beschriebenen spektralen Zusammenhänge wohl bestimmt zu verneinen.

Es kann natürlich gelegentlich vorkommen, daß die fluorescierende Substanz durch das Lösungsmittel chemisch verändert wird — so beim Einbringen der Phenolphthaleine in Alkalien; so soll auch der Umstand, daß Fluoran in Schwefelsäure sehr lebhafte sichtbare, in Alkohol aber nur ultraviolette Fluorescenz aufweist, durch die Tatsache zu erklären sein, daß im ersten Fall seine Sulfonylverbindung entsteht, der die langwellige Emission zuzuschreiben wäre. In der Regel aber dürften solche direkte chemische Neubildungen nicht vorliegen. Das ergibt sich schon daraus, daß Lösungen in chemisch vollkommen neutralen Medien wie Eiweiß oder Gelatine sich, was die Leuchteigenschaften betrifft, in nichts Wesentlichem von anderen unterscheiden. Wirkliche Lösung aber ist für gewöhnlich nötig: bloße feine Verteilung wie sie etwa in der Adsorption von Farbstoffen in  $\text{SiO}_2$  oder Kohle vorliegt, reicht nicht hin, um solche Substanzen photoluminescent zu machen, die es nicht an sich schon im festen ungelösten Zustande sind. <sup>(303)</sup> Es ist ja ohne weiteres klar, daß ganz allgemein die Moleküle des lösenden Mediums irgendwie die Kraftfelder der Chromophorelektronen beeinflussen müssen und so die Fluorescenz in manchen Fällen überhaupt erst ermöglichen, in anderen Fällen die genauere Form der Emission mindestens sehr wesentlich mitbestimmen. Neben dieser aktiven Wirkung kommt freilich dem Lösungsmittel vielleicht manchmal noch eine mehr passive Bedeutung zu, die darin besteht, die Abstände zwischen den Molekülen der fluorescierenden Substanz so groß zu machen, daß sie

sich nicht gegenseitig in ihrer Lumineszenzfähigkeit beeinträchtigen: dies lehrt das vielfach zu beobachtende Verschwinden der Fluoreszenz bei zu großer Konzentration. Bei sehr weitgehender Verdünnung in einem wenig aktiven Medium soll für manche Körper, z. B. Pyridin oder Anilin in Wasser das Absorptionsspektrum dem des Dampfes der betreffenden Substanz vollkommen entsprechen, so daß also hier das Lösungsmittel nur in der zuletzt angegebenen Weise — als trennendes Medium — zu wirken scheint. Ob Analoges auch für Fluoreszenzspektre gilt, ist bislang noch nicht festgestellt worden. Sicher aber weisen eine Anzahl aromatischer Verbindungen auch in Dampfform eine Fluoreszenzemission auf, die ihrer spektralen Lage nach von derjenigen in Lösung nicht wesentlich abweicht. Das gilt z. B. für Anthracen (vgl. Tabelle 31) <sup>(130)</sup> sowie das ihm in jeder Beziehung sehr ähnliche isomere Phenanthren, für Anthrachinon, Reten u.a.m.

Tabelle 31.

Lage der Fluoreszenzbanden bei verschiedenem Aggregatzustand.

Anthracen					
rein (fest)	4250	4495	4745	4980	5300 Å
in Alkohol gelöst	4050	4275	4540	4820	—
als Dampf	3900	4150	4320	—	—
Benzol					
rein (flüssig)				2770	2915 Å (sehr schwach)
in Alkohol gelöst	2599	2635	2679	2754	2827 2910
als Dampf	keine Fluoreszenz beobachtbar.				

Dagegen ist am Benzoldampf nicht die geringste Andeutung von Fluoreszenz zu beobachten <sup>(35)</sup>; die in Tabelle 27 angegebenen sieben Absorptionsbanden des Benzols in alkoholischer Lösung zwischen 2300 und 2700 Å zerfallen im Dampf in eine große Menge sehr viel feinerer Banden, von Hartley sind ihrer 36 gemessen worden, die sich in neun Gruppen mit deutlichen Bandenköpfen zusammenfassen lassen, während die Absorption des Anthracendampfes bei etwa 4200 Å schwach einsetzend sich scheinbar kontinuierlich bis weit ins Ultraviolett erstreckt.

Andererseits ist geringe Dichte der Moleküle in Lösung oder Dampfform nicht in allen Fällen notwendig, um sie lumineszenzfähig zu machen, wenschon häufig bei zu hoher Konzentration und noch mehr dann an den ungelösten festen bzw. flüssigen Substanzen keine Fluoreszenz mehr erregt werden kann. Be-

kannte Beispiele hierfür sind Fluorescein, Eosin, Chininsulfat; auch die Fluorescenz des reinen Benzols sinkt auf ein Minimum und ist in zwei schwachen Banden nur eben noch nachweisbar — selbst diese mögen vielleicht Verunreinigungen zuzuschreiben sein: über die große Bedeutung, die geringfügige Beimengungen von Fremdkörpern auch für die Luminescenz aromatischer Körper besitzen können, wird später noch einiges zu sagen sein. Im Gegensatz hierzu zeigen Anthrachinon, Phenanthren, Anthracen, Reten und manche andere auch in ungelöstem Zustand deutliche Fluorescenz; die Emissionsbanden des festen Anthracens sind in der ersten Zeile von Tabelle 31 angegeben und lassen unzweifelhaft den systematischen Zusammenhang mit denjenigen der Lösung und des Dampfes erkennen. Die grüngelbe Fluorescenz, die gewöhnlich am Anthracen des Handels beobachtet wird, stammt von stets vorhandenen Beimischungen von Chrysofen. (<sup>130</sup>) Für die nicht geringe Zahl sonstiger ungelöster fluoreszierender organischer Substanzen finden sich in der Literatur nur qualitative Farbangaben, so daß sich über die Herkunft der Emission schwer etwas daraus folgern läßt. Doch dürfte es wohl mehr als ein bloßer Zufall sein, daß gerade das Anthracen und die ihm ähnlichen Verbindungen sowohl im ungelösten als im Dampfzustand praktisch dieselbe Fluorescenz emittieren wie in Lösung, während das reine Benzol weder als Dampf noch als Flüssigkeit, sondern nur in Lösung eine wesentliche Fluorescenzfähigkeit besitzt. Offenbar sind im ersten Fall die Emissionszentren (Chromophore) durch ihre Lagerung im Molekülkomplex gegen alle Einflüsse von außen sehr stark geschützt, während im zweiten Fall gerade das Gegenteil der Fall ist. — Hervorzuheben wäre schließlich noch der Sonderfall des Chininsulfates, das fest nicht fluoresziert, in geschmolzenem Zustand hingegen zu intensiver Fluorescenz erregt werden kann; doch fehlen auch hier wieder alle Angaben darüber, wie sich diese in spektraler Hinsicht zu derjenigen gelösten Chininsulfates verhält.

Alle bisher gemachten Angaben über die Fluorescenz gelöster aromatischer Stoffe bezogen sich auf Zimmertemperatur. Erwärmung auf 80° hat in wässriger Lösung von Eosin und Fluorescein eine geringe Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden im Sichtbaren nach Rot zur Folge. Umgekehrt wird durch Abkühlung auf — 180° die Fluorescenzbande des Fluoresceins in

Alkohol merklich schmalere unter gleichzeitiger Verrückung nach Violett. Diese beiden Erscheinungen sind durchaus in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die in den vorangehenden Kapiteln mitgeteilt wurden, sie treten jedoch nicht mit der dort beschriebenen Regelmäßigkeit auf, was wohl im folgenden seine Ursache haben mag. Sehr viel bedeutender nämlich als diese relativ geringfügigen Veränderungen von bereits bei Zimmertemperatur vorhandenen Banden und derartige Variationen evtl. ganz verdeckend, ist das Phänomen, daß an vielen aromatischen Körpern, auch an solchen, die unter gewöhnlichen Bedingungen gar nicht fluorescieren, bei tiefen Temperaturen in großer Zahl neue Luminescenzbanden hervortreten, und zwar meistens in Gebieten größerer Wellenlängen, als sie den normalen Fluorescenzbanden derselben Substanzen entsprechen.

So dehnt sich bei Abkühlung von alkoholischen Lösungen sehr vieler Benzolderivate (Benzol, Xylol, Kresol, Nitrophenol usw.) bis zum Gefrierpunkt, der bei ca.  $-135^{\circ}$  liegt, das bei Zimmertemperatur ganz im Ultraviolett oder allenfalls im Blauviolett verlaufende Fluorescenzspektrum weit nach dem Rot zu aus, und zwar in ziemlich kontinuierlich verwaschenen Banden, die für Anthracen, Phenanthren und manche andere sogar bis ins Ultrarot reichen. Bei weiterer Abkühlung bis auf etwa  $-145^{\circ}$  fängt man an, in diesen Banden ein deutliches Nachleuchten zu beobachten, zunächst von sehr kurzer Dauer (Größenordnung  $\frac{1}{100}$  Sek.), wenige Grade tiefer aber bereits merklich länger während. Bei noch tieferen Temperaturen, ziemlich scharf bei  $-158^{\circ}$ , tritt über diesem beinahe kontinuierlichen Hintergrund ein weiteres aus sehr schmalen Einzelbanden bestehendes Emissionsspektrum hervor, das gegenüber den gleichzeitig fortbestehenden kurzdauernden Momentanbanden durch sehr viel langsames Abklingen ausgezeichnet ist und im Hinblick auf das entsprechend auch nur langsame Anklingen von Kowalski als „progressive Phosphorescenz“ bezeichnet wird. Wird schließlich die Temperaturerniedrigung bis auf  $-190^{\circ}$  getrieben, so ändert sich Dauer und Aussehen der Momentanbanden nicht mehr wesentlich, dagegen nimmt die progressive Phosphorescenz an Intensität und Dauer stark zu. Die volle Erregung dieser Banden wird unter den von Kowalski verwandten Versuchsbedingungen, bei denen ein Hg-Bogen als Primärlichtquelle diente, in manchen Fällen

erst nach 100 Sekunden erreicht. Die relative Helligkeit der einzelnen Banden einer Substanz hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der spektralen Verteilung des erregenden Lichtes ab; dies letzte ist sehr auffallend und durchaus im Widerspruch mit dem Verhalten der gewöhnlichen Fluoreszenzbanden aromatischer Substanzen bei Zimmertemperatur. Vielleicht mag es dadurch zu erklären sein, daß je nach der schwächeren

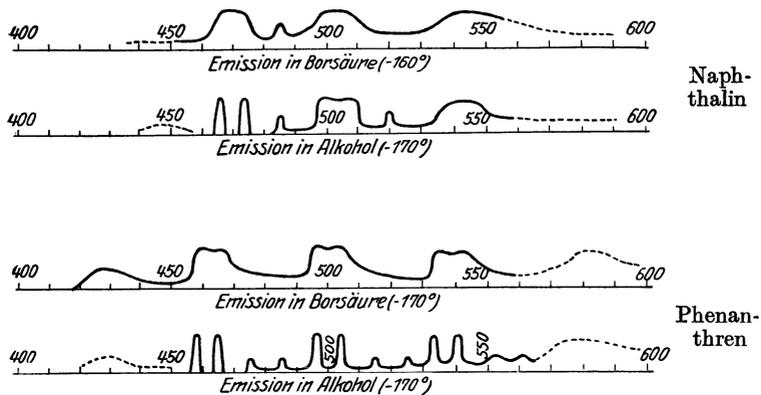


Abb. 32. Phosphoreszenzspektra von Borssäurephosphoren und progressive Phosphoreszenz. (Wellenlängen in  $\mu$ )

oder stärkeren Intensität oder auch Absorbierbarkeit einer bestimmten Wellenlänge des erregenden Lichtes die verschiedenen Einzelbanden mehr oder weniger „voll erregt“ werden, so daß also die Unterschiede bei hinreichender Intensitätssteigerung des erregenden Lichtes verschwinden. Denn daß die An- und Abklingungszeiten für die verschiedenen progressiven Banden ein und derselben Lösung ungleich sind, ist sichergestellt; und zwar gilt auch hier wieder das Gesetz, daß die am schnellsten anklingenden Banden am schnellsten abklingen. Im übrigen leuchten auch die Momentanbanden nicht gleichmäßig aus, sondern stets schneller im langwelligen Emissionsgebiet als im kurzwelligen: so ist für die Momentanbanden des Anilins das Nachleuchten subjektiv im Gelb über eine Periode von 2, im Blau über 9 Sekunden zu verfolgen. Die Helligkeit der progressiven Phosphoreszenz ist ebenso wie die der gewöhnlichen Lumineszenz wesentlich bedingt durch die Konzentration, das Optimum liegt in den hier

allein in Betracht kommenden alkoholischen Lösungen stets in der Nähe von 0,05 normal.

Über die genauere spektrale Verteilung der diffusen Momentanbanden bei tiefen Temperaturen fehlen Angaben. Dagegen sind nach Form und Lage die progressiven Banden durchaus charakteristisch für jeden Stoff und scheinen sich als Fortsetzung der ultravioletten Absorptionsbanden und der gewöhnlichen kurzwelligen Fluorescenzbanden (bei Zimmertemperatur) darzustellen, während sie, wie bereits erwähnt, mit den Banden der Borsäurephosphore im wesentlichen koinzidieren (vgl. Abb. 32). Nur werden bei den tiefen Temperaturen die Einzelbanden schärfer und lassen daher mehr Einzelheiten der Struktur erkennen. So weist das Benzol sieben Dubletts von ziemlich scharfen Linien auf, die Frequenzdifferenzen zwischen den Dublettcomponenten sind annähernd konstant; die entsprechenden Wellenlängen sind in der letzten Horizontalreihe der Tabelle 27 (S. 181) eingetragen. Andere Beispiele finden sich in Tabelle 33, S. 203. Berechnet man für alle drei Spektren der Tabelle 27 die Frequenzen bzw. Wellenzahlen  $\frac{1}{\lambda}$ , so findet man jedesmal annähernd den gleichen Mittelwert  $\Delta \frac{1}{\lambda} = \text{ca. } 100$ ; die einzige stark abweichende Zahl in der zweiten Zeile (normale Fluorescenz), die sich in auffällender Weise mitten zwischen zwei Absorptionsbanden der ersten Zeile einschleibt, wurde darum mit einem Fragezeichen versehen; abgesehen von dieser einen Ausnahme sind die Schwankungen um den Mittelwert zwar nicht ganz unbeträchtlich, aber ohne irgendwelchen systematischen Gang. Die progressiven Phosphorescenzspektren der anderen aromatischen Verbindungen stimmen ihrer Struktur nach im wesentlichen mit dem des Benzols überein, in manchen Fällen, so bei Einführung einer Cyan- oder Carboxylgruppe in den Kern treten an Stelle der Dubletts Triplets. Im allgemeinen gilt wieder das Gesetz, daß durch Substitutionen das gesamte Spektrum nach größeren Wellen zu verschoben wird, was deutlich daraus hervorgeht, daß die kurzwelligsten Banden weiter nach dem Sichtbaren rücken; gleichzeitig werden aber, abgesehen von Intensitätsänderungen, alle Banden unschärfer, und die langwelligsten verschwinden häufig ganz, so daß das Spektrum nach dem Rot zu nun auch weniger ausgedehnt er-

scheint und das totale Emissionsgebiet schmaler wird. Bezüglich des Einflusses der Isomerie in zweifach substituierten Kernen gilt das schon für die gewöhnliche Fluorescenz festgestellte: die Banden sind im wesentlichen gleichartig und gleichgelegen, bei kleinen Unterschieden in der Feinstruktur; alle analogen Einzelbanden liegen stets bei etwas kleineren Wellenlängen in den Ortho-, bei etwas größeren in den Parasubstitutionen; Intensität und Dauer des Leuchtens ist stets am größten in der Para-, am geringsten in der Orthostellung.

Weit ins Sichtbare reichende Phosphorescenzspektre gelöster aromatischer Körper lassen sich, wie Goldstein fand, bei tiefer Temperatur, und zwar mit noch größerer Intensität, auch in zahlreichen aromatischen Lösungsmitteln beobachten, vor allem in Xylol, Toluol, Pyridin, Chlorbenzol usw. Diese „Lösungsspektre“ erstrecken sich häufig über das ganze sichtbare Gebiet bis ins Rot und sind im allgemeinen diskontinuierlich, zeigen aber vielfach in der Verteilung ihrer Einzelbanden keinerlei erkennbare Regelmäßigkeit. Sie sind für die einkernigen aromatischen Verbindungen von der Natur des Lösungsmittels praktisch unabhängig, wenschon sie weder mit den eben beschriebenen progressiven Phosphorescenzspektren noch mit den quasi kontinuierlichen Momentanspektren in alkoholischen Lösungen vollkommen übereinstimmen; dagegen variieren sie sehr stark für die mehrkernigen, vor allem die kondensierten Benzolderivate wie Naphthalin, Anthracen, Chinolin, je nachdem, in welchem Medium die betreffende Substanz gelöst ist. Hierauf wird weiter unten nochmals zurückzukommen sein, ebenso auf das besondere Verhalten der aromatischen Ketone.

Es wurde bereits früher erwähnt, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft wohl alle (farblosen) organischen Stoffe zu mehr oder weniger heller Phosphorescenz erregt werden können. Das gilt nun insbesondere auch für jene aromatischen Körper, die im ungelösten Zustand bei Zimmertemperatur nicht fluorescieren; und zwar ist der Charakter der Spektren, die hier auftreten, ein sehr gleichmäßiger, von den zuletzt beschriebenen Lösungsspektren durchaus verschiedener. Von Goldstein werden sie als „Vorspektren“ bezeichnet, weil er sie bei ihrer ersten Auffindung mit Kathodenstrahlen hervorrief und sie bei dieser Erregungsart bald verschwinden, um einer Emission von anderem

Typus Platz zu machen; sie erscheinen aber genau in derselben Weise bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht der Wellenlänge 300—400  $\mu\mu$  und sind dann ziemlich beständig. Für die einkernigen Abkömmlinge des Benzols (Toluol, die Xylole, Durol, aber auch kompliziertere wie die Chlortoluole, Mesitylensäure usw.) bestehen die Vorspektren im Sichtbaren<sup>1)</sup> durchweg aus sechs Bandengruppen zwischen 600 und 400  $\mu\mu$ , deren jede aus drei bis vier Banden von verschiedener Breite und Helligkeit sich zusammensetzt, so daß jede Gruppe in ihrer Struktur die übrigen wiederholt. Die Lage der Einzelbanden ist für jede Substanz eine andere (vgl. Tabelle 32), die blauen Banden sind aber immer

Tabelle 32.

Kurzwellige Kanten der Bandengruppen von „Vorspektren“ bei  $-180^\circ$ .

Substanz	Wellenlänge in Å					
Metatoluylsäure	3940	4260	4600	4970	5400	ca. 5900
Mesitylensäure	4000	4350	4700	5100	5450	ca. 5900

die hellsten, so daß die totale Fluoreszenzfarbe stets bläulich erscheint. Von verwandtem Habitus, aber bandenreicher sind die Vorspektren der mehrkernigen Benzolderivate, die nun auch bis ins Rot reichen, also sich gegenüber den Fluoreszenzspektren bei Zimmertemperatur wesentlich nach größeren Wellenlängen ausgedehnt haben (vgl. Anthracen in Tabelle 28, S. 181).

Wird ein aromatischer Körper längere Zeit der Einwirkung von Kathodenstrahlen ausgesetzt, so verschwindet in der Fluoreszenz bei tiefer Temperatur das Vorspektrum, und es tritt an seine Stelle eine andersartige Emission, die nun länger Bestand hat und, weil sie für die Verbindung besonders charakteristisch ist<sup>2)</sup>, von Goldstein das Hauptspektrum der betreffenden Substanz genannt wird; dieselbe Verwandlung wird auch erreicht bei sehr intensiver Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, besonders wenn dieses auch Wellenlängen unter 300  $\mu\mu$  enthält. Zur weiteren Erregung der Hauptspektren genügt dann wieder Licht von 300—400  $\mu\mu$ . Die Hauptspektren sind durchweg unregelmäßig gebaut, bestehen aus einer großen Menge von Banden, reichen bis ins Rot, brechen aber meist im Blaugrün oder Blau

<sup>1)</sup> In Wahrheit reichen sie bis ins Ultraviolett, doch sind sie in diesem Gebiet noch nicht im einzelnen untersucht.

<sup>2)</sup> Vgl. S. 176.

scharf ab<sup>1)</sup>); die gesamte Farbe des Leuchtens ist demnach bei den einzelnen Substanzen verschieden: grün, gelb, auch rot. Die Hauptspektren der einkernigen Benzolderivate fallen mit ihren oben beschriebenen Lösungsspektren zusammen, d. h. also: die Moleküle, oder richtiger wohl diejenigen Molekülbestandteile, diejenigen Chromophore, denen gerade diese Bandenemission zugehört, werden durch intensive Bestrahlung der Substanz in eben den Zustand übergeführt, in dem sie sich befinden, wenn die Substanz in einem aromatischen Lösungsmittel gelöst ist; allerdings mit dem Unterschied, daß, während die Lösungsspektren

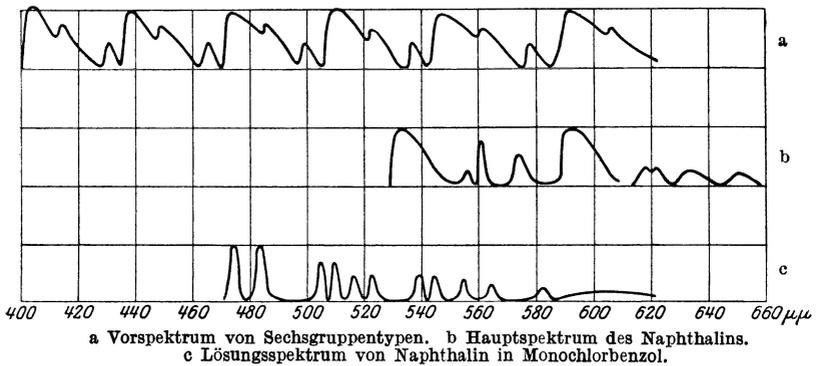


Abb. 33.

ein über längere Zeit zu verfolgendes helles Nachleuchten aufweisen, die Emission der ihnen analogen Hauptspektren fast unmittelbar mit aussetzender Erregung verschwindet: es muß hier eine ähnliche Verschiedenheit vorliegen, wie zwischen den Momentan- und den Dauerzentren ein und derselben Bande eines Erdalkaliphosphors. Im übrigen ist auch die Phosphoreszenz in den Vorspektren reiner Benzolderivate selbst bei tiefen Temperaturen stets nur von sehr kurzer Dauer. Für die mehrkernigen aromatischen Substanzen sind die Hauptspektren von den Lösungsspektren prinzipiell verschieden, wie ja auch diese selbst schon,

<sup>1)</sup> Es ist nie ein Hauptspektrum beobachtet worden, das nach dem Violett zu über 460  $\mu\mu$  hinausreicht. Ob die in Tabelle 33 im „Hauptspektrum“ mitangeführten, durch einen weiten Zwischenraum getrennten sehr verwachsenen kurzwelligen Banden wirklich dem Hauptspektrum zuzurechnen sind, ist zum mindesten sehr fraglich.

je nach dem Lösungsmittel, stark variierten. In Tabelle 33 sind die beiden fettgedruckten Zahlen im Hauptspektrum des Naphthalins scharfe kurzwellige Kanten sehr heller Bandengruppen, die anderen Zahlen geben die mittleren Wellenlängen engerer Einzelbanden; bei  $542 \mu\mu$  schneidet das Spektrum plötzlich ab; das Lösungsspektrum erstreckt sich über  $582 \mu\mu$  noch weiter nach dem Rot zu, aber zu lichtschwach, um noch Messungen zu ermöglichen. Eine gewisse Parallelität scheint doch aber auch zwischen diesen Spektren untereinander sowohl als gegenüber dem sonst schon besprochenen Lumineszenz- und Absorptionsspektren zu bestehen, wie aus der Tabelle 33 b ersichtlich ist. Isomere Naphthalinabkömmlinge besitzen ähnlich gebaute Hauptspektren, aber im gleichen Lösungsmittel gänzlich, selbst dem Typ nach verschie-

Tabelle 33.

Lumineszenz- und Absorptionsspektren von Benzolderivaten unter verschiedenen Bedingungen (A = Absorption, Fl = Fluoreszenz, Ph = Phosphoreszenz; Wellenlängen in  $\mu\mu$ ).

a) Phenanthren<sup>1)</sup>.

A in Alkohol und Borsäure	Fl in Alkohol + 20°	Fl im Dampf	Ph in Borsäure + 20 bis - 185°	Progr. Ph in Alkohol - 185°	Haupt- spektrum (Ph) - 185°
270	—	408			(411)
280	—	432	430	430	(434)
287	—			{458	(462)
296	297		463	{465	
300	300			{475	
307	307		—	{485	
316	317			{496	
323	323		500	{504	
330	330				
338	338			{515	
344	{344		—	{525	
	{350			{533	539
	{355		535	{540	
357	{361				
	{373			{552	557
378	{380	372	—	{562	
	390	388		575	573
					587
					645

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Abb. 32, S. 198.

b) Naphthalin.<sup>1)</sup>

A in Alkohol und Borsäure	Fl in Alkohol + 20°	Ph in Borsäure + 20° bis - 45°	Progr. Ph in Alkohol - 185°	Lösungsspektrum in Chlorbenzol - 185°	Hauptspektrum (Ph) - 185°
254		465—475	{466	473	
266			{477		
277		483	483	483	
296		498—510	{500	{505	
300	300		{508	{510	
304	304	—	520	{517	
307	309			{523	
315	314	535—550	540—550	{540	<b>542</b>
320	319			{545	
	324			557	558
	329			565	562
	345				576
	350				<b>590</b>
	356				601
					617
					632
					649

## c) Paraxylol.

A im Dampf <sup>2)</sup>	A in Alkohol	Fl in Alkohol + 20°	Progr. Ph in Alkohol - 185°	Hauptspektrum (Ph) - 185°
239			355	460
241			365	468
243	245		370	471
246	247		377	479
248	250		389	482
251	252		395	489
253	254		401	491
258	259		412	499
261	262		419	510
264	265		427	521
266	268	268		533
272	273	274		544
		280		555
		287		568

dene Lösungsspektren. Der Gegensatz in der Leuchtdauer besteht auch hier: intensives Nachleuchten ist nur in Lösungen zu beobachten.

<sup>1)</sup> Vgl. Abb. 32 und 33.

<sup>2)</sup> Kanten sehr linienreicher kannelierter Banden.

Das gibt ein Mittel an die Hand, um auch in den Emissionsspektren ungelöster Substanzen den Einfluß geringfügiger Verunreinigungen festzustellen; denn während jene zugleich mit der Erregung aussetzen, leuchten die Lösungsspektren, die von den fremden Beimischungen herrühren, weiter fort. So findet Goldstein, daß auch sog. chemisch ganz reine Präparate immer noch nachweisbare Verunreinigungen enthalten, deren Lösungsspektren durch wiederholtes Fraktionieren der Substanz allmählich immer weiter geschwächt, aber kaum je ganz zum Verschwinden gebracht werden können.  $\frac{1}{100000}$  Naphthalin in Chlorbenzol gelöst, läßt leicht noch alle Einzelheiten des in Tabelle 33 mitgeteilten Lösungsspektrums verfolgen, sehr viel geringere Konzentrationen genügen, um es andeutungsweise hervortreten zu lassen.

Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man versucht sein, diese ganze Gruppe von Phänomenen mit der im sechsten Kapitel besprochenen Perrinschen Hypothese in Zusammenhang zu bringen: durch die fluoreszenzerregende Bestrahlung wird unter gleichzeitiger Lichtemission (Vorspektrum) die Substanz *a* in eine andere Modifikation *b* übergeführt, die weiterhin strahlungsempfindlich ist, dabei aber nun — vermutlich unter Verwandlung in einen dritten Zustand *c* — ein ganz anderes Lumineszenzspektrum (das Hauptspektrum) aussendet. Genauerer Überlegung hält aber diese Deutung nicht stand. Zunächst nimmt Perrin in seiner Theorie eine wirkliche chemische Veränderung an, deren Endprodukt sogar größere Stabilität besitzt als die anfangs vorhandene Substanz. Von einer solchen kann hier nicht die Rede sein; denn bei jeder Sublimation oder Umkristallisierung gehen die Stoffe aus der Modifikation *b* wieder in den Normalzustand *a* über, und zwar nicht nur, wenn durch Behandlung mit Kathodenstrahlen oder ultraviolettem Licht lediglich eine sehr dünne Oberflächenschicht umgewandelt ist, sondern auch, wenn vermittlels durchdringender  $\beta$ -Strahlen das ganze Volumen gleichmäßig verändert wurde. Eine solche Rückbildung erfolgt übrigens auch spontan im Lauf der Zeit, bei manchen Körpern (Cuminsäure) erst nach Monaten, bei anderen (Phenyllessig) schon innerhalb weniger Tage. Auch ist doch nicht eigentlich eine Substanz wenn sie gelöst ist, im chemischen Sinne umgewandelt gegenüber dem ungelösten Zustand, während, wie gesagt, in einer ganzen Klasse die Hauptspektren mit den Lösungsspektren, abgesehen von

der Nachleuchtdauer, identisch sind. Dann aber besitzen die Lösungsspektren — bei den aromatischen Ketonen und Aldehyden übrigens auch die Fluoreszenzspektre der ungelösten Stoffe<sup>1)</sup> — von Anfang an dasselbe Aussehen, das sich auch bei lang dauernder Bestrahlung und gleichzeitiger lebhafter Fluoreszenzemission nicht ändert; und dabei ist es von besonderer Bedeutung, daß die Lösungsspektre auch dann noch konstant bleiben, wenn gleichzeitig infolge der Bestrahlung das Vorspektrum des Lösungsmittels dem Hauptspektrum Platz macht, also das Lösungsmittel selbst vom Zustand *a* in *b* übergeht.

Somit wird man auch hier wieder die Fluoreszenz nicht als eine Folge der Umwandlung ansehen müssen, sondern beides: Fluoreszenz und Umwandlung, als zwei unter bestimmten Bedingungen durch die gleiche Ursache, nämlich die einfallende Strahlung hervorgerufene Effekte; und zwar wohl in der Weise, daß zunächst immer durch die Absorption der Primärstrahlen Moleküle in einen erregten Zustand versetzt werden, in welchem sie gleichzeitig eine gewisse Reaktionsfähigkeit besitzen, und daß sie aus diesem entweder unter Fluoreszenzemission in den Normalzustand zurückkehren, oder aber, wenn sie, ehe dies eintritt, in die Wirkungssphäre eines zweiten erregten Moleküls geraten, mit diesem reagieren — wodurch dann Moleküle der umgewandelten Modifikation *b* entstehen. Worin diese Umwandlung eigentlich besteht, ist eine andere Frage. Goldstein, der sie für „mehr physikalischer als chemischer Natur“ hält, denkt am ehesten an Polymerisationen, was sehr gut mit der eben entwickelten Anschauung in Einklang zu bringen ist; da Polymerisationen auch in Lösungen vorkommen, könnte dies die teilweise Analogie zwischen Hauptspektren und Lösungsspektren verständlich machen. Wie ungeheuer kompliziert aber die ganzen Verhältnisse sind, dafür möge zum Beleg noch folgendes angeführt werden: Die Verwandlung aus dem Anfangszustand in den das Hauptspektrum emittierenden Zustand kann sowohl durch Kathodenstrahlen als durch ultraviolettes Licht herbeigeführt werden; die

---

<sup>1)</sup> Ungelöste aromatische Ketone und Aldehyde sind dadurch ausgezeichnet, daß ihre Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen immer nur ein Spektrum aufweist, das in der Hauptsache den Charakter der „Vorspektren“ besitzt, in manchen Fällen von „Sechsgruppentypen“, zuweilen auch von anderer etwas komplizierterer Struktur.

dann ausgesandten Hauptspektren, obzwar in fast allen Punkten identisch, weisen gleichwohl gewisse unverkennbare, jederzeit reproduzierbare Unterschiede auf: kleine Verschiebungen, sogar vollständiges Ausfallen bestimmter Einzelbanden u. dgl.; ja durch nachträgliche Behandlung mit ultraviolettem Licht bzw. mit Kathodenstrahlen läßt sich nach Belieben der eine Spektrentyp in den anderen überführen.

Auch sonst ist das von Goldstein zutage geförderte und hier nur in den Hauptergebnissen mitgeteilte Material von einer derart unübersehbaren Fülle, daß, obwohl er selbst durch systematische Untersuchung von über 2000 Spektren eine ganze Reihe von Einzelgesetzmäßigkeiten aufgefunden hat, es noch ganz aussichtslos ist, die Gesamtheit der Erscheinungen nach einem einheitlichen Prinzip zusammenzufassen und zu ordnen. Auf der anderen Seite aber erscheint es, nachdem erst diese Menge neuer Phänomene mit in den Gesichtskreis getreten ist, vollkommen zwecklos, eine Theorie der Fluorescenz aromatischer Körper aufbauen zu wollen allein auf Grund der Erscheinungen, die man ganz zufällig gerade bei Zimmertemperatur beobachten kann. So sind bisher also eigentlich nur die Bausteine vorhanden, und es bleibt zur Errichtung eines in sich geschlossenen Gebäudes praktisch noch alles zu tun.

## Verzeichnis der seit 1908 erschienenen Arbeiten über Photoluminescenz.

Wegen der früheren Publikationen vgl. Kayser: Handbuch der Spektroskopie, Bd. IV, Leipzig 1908.

Von neueren Büchern, in denen Teilgebiete behandelt werden, seien erwähnt:

- Wood, R. W.: Physical optics. 2. Ed. New York 1911, sowie: Researches in physical optics I and II. New York, Columbia Univ. Press 1913 and 1919.
- Stark, J., Prinzipien der Atomdynamik, Bd. II u. III. Leipzig 1911 u. 1915.
- Konen, H.: Das Leuchten der Gase. Braunschweig 1913.
- Pohl, R. und P. Pringsheim: Die lichtelektrischen Erscheinungen. Braunschweig 1914.
- Nichols, E. and H. L. Howes: Fluorescence of the uranyl salts. Carnegie Inst. Wash. Pub. 1919. Nr. 298.
1. Andrews, W. S.: Improved form of phosphroscope. Gen. El. Rev. Bd. 20, S. 259. 1917.
  2. Bachem, A.: Spektrale Untersuchungen über die Phosphoreszenz und die Erregungsverteilung einiger Erdalkaliphosphore. Ann. d. Physik Bd. 38, S. 697. 1912.
  3. Bäcklund, A. v.: Zur Theorie der Fluoreszenz. Ark. f. Math., Astr. och Physik Bd. 6, S. 10. 1910.
  4. Baly, E. C.: Light absorption and fluorescence I. Philosoph. mag. (6) Bd. 27, S. 632. 1914.
  5. — Light absorption and fluorescence II. Philosoph. mag. (6) Bd. 29, S. 223. 1915.
  6. — Light absorption and fluorescence III. Philosoph. mag. (6) Bd. 30, S. 510. 1915.
  7. — Theory of absorption, fluorescence and phosphorescence. Astrophys. journ. Bd. 42, S. 4. 1915.
  8. — Light absorption and fluorescence. Phys. Rev. (2) Bd. 16, S. 1. 1920.
  9. — and R. Krulla: A theory of fluorescence. Transact. chem. Bd. 101, S. 1469. 1912.
  10. — and F. O. Rice: Chemical reactivity and absorption spectra. Transact. chem. Bd. 101, S. 1475. 1912.
  11. — and F. G. Tryhorn: Light absorption and fluorescence IV: Concentration and absorption. Philosoph. mag. (6) Bd. 31, S. 417. 1916.

12. Bancroft, W. D.: Die chemischen Vorgänge bei der Phosphoreszenz. Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 69, S. 15. 1909.
13. Becquerel, J.: Sur la phosphorescence polarisée et sur la corrélation entre le polychroïsme de phosphorescence et le polychroïsme d'absorption. Cpt. rend. Bd. 151, S. 859. 1910.
14. — Sur le renversement des bandes de phosphorescence. Cpt. rend. Bd. 151, S. 981. 1910.
15. — Sur l'effet magnéto-optique de sens positif présenté par les bandes de phosphorescence du rubis et de l'émeraude, et sur les relations entre l'émission et l'absorption dans un champ magnétique. Cpt. rend. Bd. 151, 1344. 1910.
16. — Sur la durée de la phosphorescence des sels d'uranyle. Cpt. rend. Bd. 152, S. 511. 1911.
17. — Sur les modifications magnétiques des bandes de phosphorescence et d'absorption du rubis et sur une question fondamentale de magnéto-optique. Cpt. rend. Bd. 152, S. 183. 1911.
18. — Sur la propagation de la lumière dans les corps fluorescents. Cpt. rend. Bd. 153, S. 936. 1912.
19. — et A. et H. K. Onnes: On phosphorescence at very low temperatures. Proc. of the roy acad. Amsterdam Bd. 12, S. 76. 1909.
20. — Phosphorescence des sels d'uranyle aux très basses températures. Cpt. rend. Bd. 150, S. 647. 1910. Ann. d. chim. et de physique Bd. 20, S. 145. 1910.
21. Berrel, J.: Über die Fluoreszenz der Platindoppelsalze. Zeitschr. f. wiss. Phot. Bd. 11, S. 150. 1912.
22. Borissow, P.: Die Energieverteilung in den Emissionsspektren der CaBi- und SrBi-Phosphore. Ann. d. Physik Bd. 42, S. 1321. 1913.
23. Breteau, P.: Sur la préparation du sulphure de calcium phosphorescent. Cpt. rend. Bd. 161, S. 732. 1915.
24. Brüninghaus, M. L.: Sur la loi de l'optimum de phosphorescence. Cpt. rend. Bd. 149, S. 1375. 1909.
25. — Recherches sur la phosphorescence. Ann. de chim. et de physique Bd. 20, S. 519. 1910 und Bd. 21, S. 210. 1910.
26. — Une relation entre l'absorption et la phosphorescence. Le Rad. Bd. 8, S. 147. 1911.
27. — Sur la loi de Stokes et sur une relation générale entre l'absorption et la phosphorescence. Le Rad. Bd. 8, S. 411. 1911; Cpt. rend. Bd. 152, S. 1578. 1911.
28. — Sur les conditions d'excitation de la fluorescence. Cpt. rend. Bd. 169, S. 531. 1919.
29. Burton, C. V.: Scattering and regular reflection of light by gas molecules. Philosoph. mag. (6) Bd. 29, S. 625. 1915 u. Bd. 30, S. 87. 1915.
30. Butman, C. A.: The photoelectric effect of phosphorescent material. Americ. journ. of science Bd. 34, S. 133. 1912.
31. — The electron theory of phosphorescence. Phys. Rev. (2) Bd. 1, S. 154. 1913.

210 Verzeichnis der erschienenen Arbeiten über Photoluminescenz.

32. Carter, F. C.: Absorption und Fluorescenz des Rubidiumdampfes. Physikal. Zeitschr. Bd. 11, S. 632. 1910.
33. Compton, K. T. and H. D. Smyth: Fluorescence, dissociation and ionization in iodine vapor. Americ. Journ. of science Bd. 51, S. 571. 1920.
34. Dhéré, Ch.: Détermination photographique des spectres de fluorescence des pigments chlorophylliens. Cpt. rend. Bd. 158, S. 64. 1914.
35. Dickson, E.: Über die ultraviolette Fluorescenz des Benzols und einiger seiner Derivate. Zeitschr. f. wiss. Phot. Bd. 10, S. 166 und 181. 1912.
36. Diestelmeier, F.: Fluorescenz der Elemente in der sechsten Gruppe des periodischen Systems. Physikal. Zeitschr. Bd. 14, S. 1000. 1913.
37. — Über die Fluorescenz von Schwefel-, Selen- und Tellurdämpfen. Zeitschr. f. wiss. Phot. Bd. 15, S. 18 u. 33. 1915.
38. Dubois, H. und G. J. Elias: Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluorescenzspektren. I. Ann. d. Physik Bd. 27, S. 233. 1908.
39. — — II. Ann. d. Physik Bd. 35, S. 617. 1911.
40. Dunoyer, L.: Sur la fluorescence des vapeurs des métaux alcalins. Le Rad. Bd. 9, S. 177 u. 209. 1912.
41. — Examen spectroscopique de la fluorescence et de l'absorption de la vapeur du rubidium et du mélange des vapeurs de rubidium et de caesium. Le Rad. Bd. 9, S. 28. 1912.
42. — Sur la résonance optique des gaz. Le Rad. Bd. 10, S. 400. 1913. Cpt. rend. Bd. 156, S. 1007. 1913.
43. — Résonance et diffusion selective superficielle de la vapeur de sodium pour les rayes D. Journ. de phys. (5) Bd. 4, S. 17. 1914.
44. — and R. W. Wood: Photometry of the superficial resonance of Na-Vapour. Philosoph. mag. (6) Bd. 27, S. 1025, 1914. Cpt. rend. Bd. 158, S. 1265 u. 1268. 1914. Le Rad. Bd. 11, S. 111 u. 119. 1914.
45. Dzierzbicki, J.: Über die Phosphorescenzspektra einiger aromatischer Verbindungen bei niedriger Temperatur. Diss. Freiburg 1910.
46. — und J. v. Kowalski: Über die Phosphorescenz von organischen Substanzen bei niedrigen Temperaturen. Krak. Anz. 1909, S. 794.
47. Elston, T. S.: The fluorescence and absorption spectra of anthracene and phenantrene vapors. Phys. Rev. Bd. 25, S. 155. 1907.
48. Eucken, A.: Bericht über die Anwendung der Quantenhypothese auf die Rotationsbewegung der Gasmoleküle. Jahrb. d. Rad. u. El. Bd. 16, S. 361. 1920.
49. Fernau, E. H.: Sur la luminescence. Le Rad. Bd. 11, S. 168. 1914.
50. Franck, J.: Über die Überführung des Resonanzspektrums der Jodfluorescenz in ein Bandenspektrum durch zugemischte Gase. Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 14, S. 419. 1912.
51. — und W. Grotrian: Bemerkung über angeregte Atome. Zeitschr. f. Phys. Bd. 4, S. 89. 1921.
52. — und G. Hertz: Über durch polarisiertes Licht erregte Fluorescenz von Joddampf. Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 14, S. 423. 1912.

53. Franck, J. und W. Westphal: Über die Beeinflussung der Stoßionisation durch Fluoreszenz. Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 14, S. 159. 1912.
54. — und R. W. Wood: Über die Beeinflussung der Fluoreszenz von Jod- und Quecksilberdampf durch Beimischung von Gasen mit verschiedener Affinität zum Elektron. Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 13, S. 78. 1911; Philosoph. mag. (6) Bd. 21, S. 314. 1911.
55. Fry, H. Schipley: Einige Anwendungen des Elektronenbegriffes der positiven und negativen Wertigkeit; IV. Fluoreszenz: Anthrazen und Phenanthren. Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 80, S. 29. 1912.
56. Führtbauer, Chr.: Über eine neue Art der Erzeugung von Spektrallinien durch Einstrahlung (Fluoreszenz). Physikal. Zeitschr. Bd. 21, S. 635. 1920.
57. Gelbke, M.: Ein neuer Fall von Koppelung kurz- und langwelliger Fluoreszenzbanden. Physikal. Zeitschr. Bd. 13, S. 584. 1912.
58. — Lang- und kurzwellige Absorptions- und Fluoreszenzbanden der Karbonylgruppe. Jahrb. d. Rad. u. El. Bd. 10, S. 1. 1913.
59. Gernez, M. D.: Sur un nouveau moyen de restituer aux sulphures alcalinoterreux leurs propriétés phosphorescentes. Cpt. rend. Bd. 150, S. 295. 1910; Ann. de chim. et de physique Bd. 20, S. 166. 1910.
60. Gibbs, R. C.: Einfluß der Temperatur auf die Absorption und das Fluoreszenzspektrum von Uranglas. Physikal. Zeitschr. Bd. 10, S. 724. 1909.
61. — The effect of temperature on fluorescence and absorption. Phys. Rev. Bd. 28, S. 361. 1909.
62. — The effect of temperature on fluorescence and absorption of canary glass. Phys. Rev. Bd. 30, S. 377. 1910.
63. Gibson, K. S.: The effect of temperature upon the absorption spectrum of a synthetic Ruby. Phys. Rev. (2) Bd. 8, S. 38. 1916.
64. Glew, F. H., J. S. Dow and A. Block: Fluorescence and phosphorescence. Chem. news Bd. 115, S. 157. 1917.
65. Goldstein, E.: Über einen besonderen Typus diskontinuierlicher Emissionsspektren fester Körper. Physikal. Zeitschr. Bd. 11, S. 430. 1910; Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 12, S. 376. 1910.
66. — On threefold emission spectra of solid aromatic compounds. Philosoph. mag. (6) Bd. 20, S. 619. 1910.
67. — Über die Untersuchung der Emissionsspektren fester aromatischer Substanzen mit dem Ultraviolettfilter. Physikal. Zeitschr. Bd. 12, S. 614. 1911; Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 13, S. 378. 1911.
68. — Über die Emissionsspektren aromatischer Verbindungen im ultravioletten Licht, in Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen und Kanalstrahlen. Physikal. Zeitschr. Bd. 13, S. 188. 1912; Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 14, S. 32. 1912.
69. — Über die Hervorrufung der Hauptspektren aromatischer Verbindungen durch ultraviolettes Licht. Physikal. Zeitschr. Bd. 13, S. 577. 1912; Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 14, S. 493. 1912.

212 Verzeichnis der erschienenen Arbeiten über Photoluminescenz.

70. Grotowski, M.: L'effet photoélectrique et la phosphorescence. Diss. Freiburg 1910.
71. Gudden, B. und R. Pohl: Zur Kenntniss der Sidotblende. Zeitschr. f. Physik Bd. 1, S. 365. 1920.
72. — — Lichtelektrische Beobachtungen an Zinksulfiden. Zeitschr. f. Physik Bd. 2, S. 181. 1920.
73. — — Über Ausleuchtung der Phosphoreszenz durch elektrische Felder. Zeitschr. f. Physik Bd. 2, S. 192. 1920.
74. — — Die lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinksulfidphosphoren. Zeitschr. f. Physik Bd. 4, S. 206. 1921.
75. Hattwich, J.: Über den Zusammenhang zwischen der Intensität des Fluoreszenzlichtes und des erregenden Lichtes. Wien. Ber. Bd. 122, IIa, S. 1829. 1913.
76. Hauer, F. v. und J. v. Kowalski: Zur Photometrie der Lumineszenzerscheinungen. Physikal. Zeitschr. Bd. 15, S. 322. 1914.
77. Hausser, W.: Über ein Phosphoroskop mit Funkenlicht. Zeitschr. f. Instrumentenkunde Bd. 30, S. 578. 1910.
78. Heimstädt, O.: Das Fluoreszenzmikroskop. Zeitschr. f. Mikroskopie Bd. 28, S. 330. 1911.
79. Hirsch, F.: Über die Bildungsgesetze der Phosphoreszenzzentren. Dissert. Heidelberg 1912.
80. Houston, R. A.: On a negative attempt to detect fluorescence absorption. Edinburgh Proc. Bd. 29, S. 401. 1909.
81. Howe, H. E.: On a modification of the Hilger sector photometer method for measuring ultraviolet absorption and its application in the case of certain derivatives of fluoran. Phys. Rev. (2) Bd. 8, S. 675. 1916.
82. — and K. S. Gibson: The ultraviolet and visible absorption spectra of phenolphthalein, phenolsulphonphthalein and some halogen derivatives. Phys. Rev. (2) Bd. 10, S. 767. 1917.
83. H. E. Howes, The fluorescence of some frozen solutions of the uranyl salts. Phys. Rev. (2) Bd. 6, S. 192. 1915.
84. — On certain absorption bands in the spectra of the uranyl salts. Phys. Rev. (2) Bd. 11, S. 66. 1918.
85. — and D. T. Wilber: Fluorescing uranyl phosphate. Phys. Rev. (2) Bd. 7, S. 394. 1916.
86. — — The fluorescence of four double nitrates of uranyl. Phys. Rev. (2) Bd. 8, S. 675. 1916.
87. Ives, H. E. and M. Luckich: The effect of the red and infrared on the decay of phosphorescence in zink sulfide. Astrophys. journ. Bd. 34, S. 173. 1911; Phys. Rev. Bd. 32, S. 240. 1911.
88. — — The influence of temperature on the phaenomena of phosphorescence in the alkaline earth sulfides. Astrophys. journ. Bd. 36, S. 330. 1912; Phys. Rev. Bd. 34, S. 156. 1912.
89. Kaempff, F.: Fluoreszenzabsorption und Lambertsches Gesetz. Physikal. Zeitschr. Bd. 12, S. 761. 1911.
90. Kayser, H.: Zur Spektroskopie des Sauerstoffes. Ann. d. Physik Bd. 34, S. 498. 1911.

91. Kayser, H.: Erwiderung an die Herren Steubing und Stark. Ann. d. Physik Bd. 35, S. 608. 1911.
92. Kaufmann, H.: Zusammenhang zwischen Lumineszenzspektren und chemischer Konstitution. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 18, S. 470. 1912.
93. — Betrachtungen über die Fluoreszenztheorie des Herrn J. Stark. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 19, S. 192. 1912.
94. — Über die Fluoreszenz der Cyanverbindungen. Chem. Ber. Bd. 50, S. 1614. 1917.
95. — und L. Weisel: Die Fluoreszenz der Terephtalsäure. Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 393, S. 1. 1912.
96. Kennard, E. H.: Rate of decay of phosphorescence at low temperatures. Phys. review (2) Bd. 4, S. 278. 1914.
97. — On the thermodynamics of fluorescence. Phys. review (2) Bd. 11, S. 29. 1918.
98. Kittelmann, F.: Beitrag zur Kenntnis der Erdalkaliselenidphosphore. Ann. d. Physik Bd. 46, S. 177. 1915.
99. Kowalski, J. v.: Über die Abweichung vom Stockesschen Gesetz. Krak. Anz., Math.-Naturw. Kl., Reihe A. 1910, 12. Le Rad. Bd. 7, S. 56. 1910.
100. — Absorption und Phosphoreszenz gewisser organischer Verbindungen. Krak. Anz., Math.-Naturw. Kl. Reihe A. 1910, 17.
101. — La phosphorescence progressive à basse température. Cpt. rend. Bd. 151, S. 810. 1910.
102. — Untersuchung über Phosphoreszenz organischer Verbindungen bei tiefer Temperatur. Physikal. Zeitschr. Bd. 12, S. 956. 1911; Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 13, S. 952. 1911.
103. — et J. de Dzierbicki: Sur le spectre de phosphorescence progressive des composés organiques à basses températures. Cpt. rend. Bd. 151, S. 943. 1910.
104. — Influence des groupements fonctionels sur le spectre de phosphorescence progressive. Cpt. rend. Bd. 152, S. 83. 1911.
105. Le Bond, G.: Sur certaines propriétés antagonistes de diverses régions du spectre. Cpt. rend. Bd. 170, S. 1450. 1920.
106. Lehmann, H.: Über ein Filter für ultraviolette Strahlen und seine Anwendung. Physikal. Zeitschr. Bd. 11, S. 1039. 1910; Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 12, S. 890. 1910.
107. — Lumineszenzanalyse mittels der U. V.-Filterlampe. Physikal. Zeitschr. Bd. 13, S. 35. 1912; Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 14, S. 1101. 1912.
108. Lenard, P.: Über Lichtemission und deren Erregung. Heidelberg Ber. 1909, 3. Abh.; Ann. d. Physik Bd. 31, S. 641. 1910.
109. — Über Phosphoreszenz und über die Auslöschung der Phosphore durch Licht. Verhandl. d. nat.-med. Ver. Heidelberg. N. F. Bd. 10, S. 1. 1909.
110. — Über Lichtsummen bei Phosphoren. Heidelb. Ber. 1912, 5. Abh.

111. **Lenard, P.:** Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phosphoreszenz. Theorie der Anklingung. Heidelb. Ber. 1914, 13. Abh.
112. — Über die druckzerstörten Erdalkaliphosphore. Elster-Geitelfestschrift 1915. S. 669.
113. — Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. 1—IV. Heidelb. Ber. 1917, 5. u. 7. Abh.; 1918, 8. u. 11. Abh.
114. — und **W. Hausser:** Über das Abklingen der Phosphoreszenz. Heidelb. Ber. 1912, 12. Abh.
115. — — Absolute Messung der Energieaufspeicherung bei Phosphoren. Heidelb. Ber. 1913, 19. Abh.
116. — **H. K. Onnes** und **W. Pauli:** Het Gedrag der aardalcaliphosphoren bij verschillende in het bijzonder zeer lage temperaturen. Amst. Ber. 1909, S. 151.
117. — und **S. Saeland:** Über die lichtelektrische und aktinodielektrische Wirkung der Erdalaliphosphore. Ann. d. Physik Bd. 28, S. 476. 1909.
118. **Lenz, W.:** Über einige spezielle Fragen aus der Theorie der Bandenspektren. Physikal. Zeitschr. Bd. 21, S. 691. 1920.
119. **Lépine, G.:** Etude expérimentale sur la fluorescence des solutions. Ann. de phys. Bd. 4, S. 207. 1915.
120. **Levy, L. A.:** Fluorescent and intensifying screens. Röntgen soc. journ. Bd. 12, S. 13. 1916.
121. **Ley, H.** und **K. v. Engelhardt:** Über die ultraviolette Fluoreszenz und chemische Konstitution bei zyklischen Verbindungen. Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 74, S. 1. 1910.
122. — und **W. Fischer:** Lichtabsorption und Fluoreszenz aliphatischer Säureamide. Chem. Ber. Bd. 46, S. 327. 1913.
123. — und **W. Gräfe:** Über den Nachweis des Zustandekommens von chemischen Ringsystemen mit Hilfe ultravioletter Fluoreszenz. Zeitschr. f. wiss. Phot. Bd. 8, S. 294. 1910.
124. **Liebig, H. v.:** Die J. Starksche Fluoreszenztheorie. Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 19, S. 117. 1913.
125. **Liebisch, Th.:** Über die Fluoreszenz der Sodalith- und Willemitgruppe im ultravioletten Licht. Berlin. Ber. 1912, S. 229.
126. **Lindemann, B.:** Über die Lumineszenz und die Kristallform des K-Na-Sulfats. Bull. Petersb. 1909, S. 961.
127. **Mac Dougall, E., A. W. Steward** und **R. Wright:** Phosphorescent zinc sulphide. Chem. soc. trans. Bd. 111, S. 663. 1917.
128. **Malinowski, A. v.:** Untersuchungen über die Resonanzstrahlung der Hg-Dampflampe. Physikal. Zeitschr. Bd. 14, S. 884. 1913; Ann. d. Physik Bd. 44, S. 935. 1914.
129. **Mc Clelland, N. P.:** Dynamical system illustrating fluorescence. Cam. Phil. soc. proc. Bd. 17, S. 321. 1914.
130. **Mc Dowell, L. S.:** The fluorescence and absorption of anthracene. Phys. Rev. Bd. 26, S. 155. 1908.
131. **Mc Lennan, J. C.:** Fluorescent spectrum of iodine vapour. Proc. roy. soc. A. Bd. 88, S. 289. 1913.

132. McLennan, J. C.: Fluorescence of iodine vapour excited by ultra-violet light. Proc. roy. soc. A. Bd. 91, S. 23. 1914.
133. Mecklenburg, W. und S. Valentiner: Über die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Konzentration. Physikal. Zeitschr. Bd. 15, S. 267. 1914.
134. Mendenhall, C. E. and R. W. Wood: Effect of electric and magnetic fields on the emission lines of solids. Philosoph. mag. (6) Bd. 30, S. 316. 1915.
135. Mercanton, P. L.: Ein vereinfachtes Funkenphosphoroskop. Physikal. Zeitschr. Bd. 11, S. 1226. 1910.
136. Meyer, C. F.: The wave-length of light from the sparc which excites fluorescence in nitrogen. Phys. Rev. (2) Bd. 10, S. 91 u. 575. 1917.
137. — and R. W. Wood: A further study of the fluorescence produced by ultra-Schumann rays. Philosoph. mag. (6) Bd. 30, S. 449. 1915.
138. Molthan, W.: Über die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante eines Zn-Phosphors durch Licht. Zeitschr. f. Physik Bd. 4. S. 262, 1921.
139. Nichols, E. L.: Colour photographs of the phosphorescence of certain metallic sulphides. Americ. phil. soc. proc. Bd. 55, S. 994. 1916.
140. — and H. L. Howes: Luminescence of Kunzite. Phys. Rev. (2) Bd. 4, S. 18. 1914.
141. — — The polarized fluorescence of ammonium uranyl chloride. Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) Bd. 1, S. 449. 1915.
142. — — Fluorescence and absorption of certain pleochroitic crystals. Phys. Rev. (2) Bd. 8, S. 364. 1916.
143. — — A synchrono-phosphroscope. Phys. Rev. (2) Bd. 7, S. 586. 1916.
144. — — On the phosphorescence of uranyl salt. Phys. Rev. (2) Bd. 9, S. 292. 1917.
145. — — On the unpolarized fluorescence and absorption of four double chlorides of uranyl. Phys. Rev. (2) Bd. 11, S. 285. 1918.
146. — — Note on a phosphorescent calcite. Phys. Rev. (2) Bd. 11, S. 327. 1918.
147. — — Fluorescence and absorption of the uranyl sulphates. Phys. Rev. (2) Bd. 14, S. 293. 1919.
148. — and F. G. Wick: Fluorescence and absorption of the uranyl acetates. Phys. Rev. (2) Bd. 14, S. 201. 1919.
149. — — and D. T. Wilber: The photoluminescence and cathodoluminescence of calcite. Phys. Rev. (2) Bd. 11, S. 485. 1918.
150. — and E. Merrit: The distribution of energy in fluorescence spectra. Phys. Rev. Bd. 30, S. 328. 1910.
151. — — The absorption of alcoholic solutions of eosin and resorufin. Phys. Rev. Bd. 31, S. 376. 1910.
152. — — The specific exciting power of the different wavelengths of the visible spectrum in the case of the fluorescence of eosin and resorufin. Phys. Rev. Bd. 31, S. 381. 1910.
153. — — Further experiments on fluorescence absorption. Phys. Rev. Bd. 35, S. 500. 1910.

154. Nichols, E. L. and E. Merrit: On fluorescence and phosphorescence between  $+20^{\circ}$  and  $-190^{\circ}$ . *Phys. Rev.* Bd. 22, S. 38. 1911.
155. — — The fluorescence and absorption of certain uranyl salts. *Phys. Rev.* Bd. 33, S. 354. 1911.
156. — — Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Temperatur. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 10, S. 774. 1909.
157. — — Note on the fluorescence of frozen solutions of the uranyl salts. *Phys. Rev.* (2) Bd. 3, S. 457. 1914.
158. — — New fluorescence spectrum of uranyl ammonium chloride. *Phys. Rev.* (2) Bd. 6, S. 358. 1915.
159. — — The influence of water of crystallization upon the fluorescence and absorption spectra of uranyl nitrate. *Phys. Rev.* (2) Bd. 9, S. 113. 1917.
160. Odenkrants, A.: Luminescence spectra of fluorites. I. *Ark. f. Math., Astr. och Fys.* Bd. 6, Nr. 27. 1910.
161. Paschen, F.: Absorption und Resonanz von monochromatischer Strahlung im Helium. *Ann. d. Physik* Bd. 45, S. 625. 1914.
162. — und W. Gerlach: Elektrisches Analogon zum Zeemaneffekt. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 15, S. 489. 1914.
163. Pauli, W. E.: Über unsichtbare Fluoreszenz. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 11, S. 991. 1910.
164. — Über ultraviolette und ultrarote Fluoreszenz. *Ann. d. Physik.* Bd. 34, S. 739. 1911.
165. — Über Phosphoreszenz von Selenverbindungen. *Ann. d. Physik* Bd. 38, S. 870. 1912.
166. — Über Phosphoreszenz. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 13, S. 39. 1912.
167. — Lichtelektrische Untersuchungen an fluoreszierenden Substanzen. *Ann. d. Physik* Bd. 40, S. 677. 1913.
168. Perrin, J.: La fluorescence. *Ann. d. chim. et de physique* (9) Bd. 10, S. 133. 1918.
169. — Matière et lumière. *Ann. de chim. et de physique* (9) Bd. 11, S. 5. 1919.
170. Phillips, F. S.: Phosphorescence of mercury vapour. *Nature* Bd. 92, S. 401. 1913.
171. — Phosphorescence of mercury vapour after removal of the exciting light. *Proc. roy. soc. A.* Bd. 89, S. 39. 1913.
172. Pierce, C. A.: Variation of the decay of phosphorescence in Sidot blende produced by heating. *Phys. Rev.* Bd. 26, S. 312. 1908.
173. — The distribution of energy in the luminescence spectrum of Sidot blende. *Phys. Rev.* Bd. 30, S. 663. 1910.
174. — The distribution of light in the luminescence spectrum of Sidot blende. *Phys. Rev.* Bd. 32, S. 115. 1911.
175. Pochettino, A.: Sui fenomeni di luminescenza in alcune sostanze organiche. *Linc. rend.* Bd. 18, S. 358. 1909.
176. — Sui fenomeni di luminescenza nei cristalli. *Cim.* Bd. 18, S. 245. 1909.
177. — Über die Lumineszenzerscheinungen an Kristallen. *Zeitschr. f. Krist.* Bd. 50, S. 113. 1912.

178. Pohl, R.: Über eine Beziehung zwischen dem selektiven Photoeffekt und der Phosphoreszenz. Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 13, S. 961. 1911.
179. Pokotilo, P.: Fluoreszenz. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. Bd. 42, Phys. T., Anhang, S. 141. 1910.
180. Pospielow, A.: Über das Abklingen der Lumineszenz von trockener und feuchter gefärbter Gelatine. Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 16, S. 411. 1914.
181. Pringsheim, P.: Über die Polarisierung und Intensität der Joddampf-fluoreszenz in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Zeitschr. f. Physik Bd. 4, S. 52. 1921.
182. — Über den Einfluß erhöhter Temperatur auf das Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum des Joddampfes von konstanter Dichte. Zeitschr. f. Physik Bd. 5, S. 150. 1921.
183. Rabe, P. und O. Marschall: Fluoreszenzerscheinungen bei Chinaalkaloiden. Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 382, S. 360. 1911.
184. Ramsauer, C. und W. Haussner: Über die aktinodielektrische Wirkung bei den Erdalkaliphosphoren. Ann. d. Physik Bd. 34, S. 445. 1911.
185. Reichert, K.: Das Fluoreszenzmikroskop. Physikal. Zeitschr. Bd. 12, S. 1010. 1911.
186. Richter, M. M.: Über Fluoreszenz in der *p*-Benzochinonreihe.
187. Rohn, W.: Fluoreszenzeigenschaften des Fluoreszein-Natriums in Lösung. Ann. d. Physik Bd. 38, S. 1014. 1912.
188. Schmidt, F.: Die Erdalkaliphosphore. Ann. d. Physik Bd. 63, S. 264. 1920.
189. Schmidt, H.: Lenards Arbeiten zur Phosphoreszenz. Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. Bd. 29, S. 150. 1916.
190. — Neuere Fortschritte in der Theorie der Lumineszenzerscheinungen. Naturwissenschaften Bd. 6, S. 641. 1918.
191. Sheppard, S. E.: Distinction between fluorescence and phosphorescence. Illum. Eng. Bd. 10, S. 178. 1917.
192. Silberstein, L.: Fluorescent vapours and their magneto-optic properties. Philosoph. mag. (6) Bd. 32, S. 265. 1916.
193. Söderborg, B.: Eine Untersuchung bezüglich des Zusammenhanges zwischen Absorption, Dispersion und Fluoreszenz des Lichtes. Ann. d. Physik Bd. 411, S. 381. 1913.
194. Stang, A. H.: The infrared absorption spectrum of naphthalene and some of its monoderivates in solution. Phys. Rev. (2) Bd. 9, S. 542. 1917.
195. Stark, J.: Über Lichtemission im Bandenspektrum. Bemerkung zu einer Abhandlung der Herren P. Lenard und S. Saeland. Ann. d. Physik Bd. 29, S. 316. 1909.
196. — Anwendung einer Valenzhypothese auf die Erscheinung der Fluoreszenz. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 17, S. 514. 1911.
197. — Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 18, S. 1011. 1912 und Bd. 19, S. 397. 1913.

198. Stark, J.: Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Ionisierung. Notiz zu den Abhandlungen der Herren M. Volmer und W. E. Pauli. Ann. d. Physik Bd. 41, S. 728. 1913.
199. — und W. Steubing: Fluoreszenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen. Physikal. Zeitschr. Bd. 9, S. 480. 1908.
200. — — Weitere Beobachtungen über die Fluoreszenz organischer Substanzen. Physikal. Zeitschr. Bd. 9, S. 661. 1908.
201. Stern, O. und M. Volmer: Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz. Physikal. Zeitschr. Bd. 20, S. 183. 1919.
202. Steubing, W.: Fluoreszenz und Ionsisierung des Hg-Dampfes. Physik. Zeitschr. Bd. 10, S. 787. 1909; Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 11, S. 561. 1909.
203. — Fluoreszenz und Bandenspektrum des Sauerstoffes. Ann. d. Physik Bd. 33, S. 553. 1910.
204. — Zur Spektroskopie des Sauerstoffes. Antwort an Herrn Kayser. Ann. d. Physik Bd. 34, S. 1003. 1911.
205. — Versuche zur Arbeit des Herrn Wood: Eine neue strahlende Emission seitens des Funkens. Physikal. Zeitschr. Bd. 12, S. 626. 1911.
206. — Fluoreszenz in der sechsten Gruppe des periodischen Systems: Schwefel-, Selen-, Tellurdampf. Physikal. Zeitschr. Bd. 14, S. 887. 1913.
- 206a. — Wirkung eines Magnetfeldes auf Fluoreszenzintensität. Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 15, S. 1181. 1913.
207. — Spektrale Intensitätsverschiebung und Schwächung der Jodfluoreszenz durch ein magnetisches Feld. Ann. d. Physik Bd. 58, S. 55. 1919.
208. — Die Entstehung des Jodbandenspektrums und seine Lage nach der Quantentheorie. Zeitschr. f. Physik Bd. 1, S. 426. 1920.
209. Stevenson, L. St.: The fluorescence of anthracene. Journ. phys. chem. Bd. 15, S. 845. 1911.
210. Stobbe, H.: Lichtreaktionen des weißen und des gelben Diphenyloctatetrins. Chem. Ber. Bd. 42, S. 565. 1909.
211. — und E. Ebert: Fluoreszenz und Radiolumineszenz einiger Kohlenwasserstoffe mit Äther-, Äthylen- und Azetylenresten. Chem. Ber. Bd. 44, S. 1294. 1911.
212. Strutt, R. J.: A study of the line spectrum of sodium as excited by fluorescence. Proc. of the roy. soc. A. Bd. 96, S. 272. 1919.
213. Thompson, G. E.: Photoactive cells with fluorescent electrolytes. Phys. Rev. (2) Bd. 5, S. 43. 1915.
214. Tiede, E.: Reindarstellung von Magnesiumsulfid und seine Phosphoreszenz. Chem. Ber. Bd. 49, S. 1745. 1916.
215. — Phosphoreszenz der Borsäure. Chem. Ber. Bd. 53, S. 2214. 1920.
216. — und F. Büschen: Über den leuchtenden Borstickstoff. Chem. Ber. Bd. 53, S. 2206. 1920.
217. Urbain, G.: Phosphorescence cathodique des terres rares. Ann. de chim. et de physique Bd. 18, S. 222. 1909.
218. Ugarte y Graeves, S. de: Beziehung zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Dissert. München 1913.

219. Vaillant, M. P.: Sur les variations de la conductibilité d'un corps phosphorescent sous l'action de la lumière. Cpt. rend. Bd. 153, S. 1141. 1911.
220. — Sur l'influence de la température et de la lumière sur la conductibilité d'un corps phosphorescent. Cpt. rend. Bd. 154, S. 876. 1912.
221. Vanino, L. und P. Sachs: Über die Einwirkung von Ag-Salzen und kolloiden Metallen auf die Luminophore. Jahrb. f. prakt. Chem. Bd. 57, S. 508. 1913.
222. — und E. Zumbusch: Über den Bologneser Leuchtstein. I. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 80, S. 69. 1909.
223. — — Über den Bologneser Leuchtstein. II. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 82, S. 193. 1910.
224. — — Über den Bologneser Leuchtstein. III. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 84, S. 305. 1911.
225. Volmer, M.: Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthrazen, ihre Beziehungen zueinander, zur Fluoreszenz und zur Dianthrazenbildung. Ann. d. Physik Bd. 40, S. 775. 1913.
226. Waggoner, C. W.: Some studies in short duration phosphorescence. Phys. Rev. Bd. 27, S. 209. 1908.
227. — Some phosphorescent salts of cadmium with sodium. Phys. Rev. Bd. 31, S. 358. 1910.
228. Walter, B.: Absorptionsspektren phosphoreszierender Stoffe. Physikal. Zeitschr. Bd. 13, S. 6. 1912.
229. Werner, A. und H. Gohdes: Über die Abhängigkeit der Dauer- und Momentanprozesse einer getrennten Phosphoreszenzbande vom Metallgehalt und über die Erregungsverteilung dieser beiden Prozesse. Ann. d. Physik Bd. 30, S. 257. 1909.
230. Westphal, W. H.: Über die Fluoreszenz des Joddampfes. Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 16, S. 829. 1914.
231. Whiddington, R.: Ionization of fluorescent iodine vapour. Cam. proc. Bd. 15, S. 189. 1909.
232. Wick, F.: A. spectrometric study of the absorption, fluorescence and surface color of magnesium platinum cyanides. Phys. Rev. (2) Bd. 3, S. 382. 1914.
233. — Fluorescence of the uranyl salts under X ray excitation. Phys. Rev. (2) Bd. 5, S. 418. 1915.
234. — A study of the fluorescence of certain uranyl salts at room temperature. Phys. Rev. (2) Bd. 11, S. 121. 1918.
235. — A preliminary study of the luminescence of the uranyl salts under cathode ray excitation. Phys. Rev. (2) Bd. 11, S. 421. 1918.
236. Wolf, O.: Die U.V.-Filterlampe als wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der Reinheit chemischer Produkte. Chemiker-Zeit. 1912, Nr. 22, S. 179.
237. Wood, R. W.: Das Resonanzspektrum des Na-Dampfes. Physikal. Zeitschr. Bd. 9, S. 450. 1908; Philosoph. mag. Bd. 15, S. 581. 1908.
238. — Über die Emission polarisierten Lichtes seitens fluoreszierender Gase. Physikal. Zeitschr. Bd. 9, S. 590. 1908; Philosoph. mag. (6) Bd. 16, S. 184. 1908.

220 Verzeichnis der erschienenen Arbeiten über Photoluminescenz.

239. Wood, R. W.: On a method of showing fluorescent absorption. *Philosoph. mag.* (6) Bd. 16, S. 940. 1908.
240. — Die selektive Reflexion monochromatischen Lichtes am Hg-Dampf. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 10, S. 425. 1909. *Philosoph. mag.* (6) Bd. 18, S. 187. 1909.
241. — Absorption, Fluoreszenz, magnetische Rotation und anormale Dispersion im Quecksilberdampf. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 10, S. 466. 1909; *Philosoph. mag.* (6) Bd. 18, S. 240. 1909.
242. — Absorption, Fluoreszenz und magnetische Drehung des Na-Dampfes im Ultraviolett. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 10, S. 913. 1909. *Philosoph. mag.* (6) Bd. 18, S. 530. 1909.
243. — Eine neue strahlende Emission seitens des Funkens. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 11, S. 823. 1910.
244. — Die Resonanzspektren des Jods. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 11, S. 1195. 1910; *Philosoph. mag.* Bd. 21, S. 261. 1911.
245. — Über die Schwächung der Fluoreszenz von Jod- und Bromdampf durch andere Gase. *Verhandl. d. dtsh. phys. Ges.* Bd. 13, S. 72. 1911; *Philosoph. mag.* Bd. 21, S. 309. 1911.
246. — Die Resonanzspektren des Joddampfes und ihre Vernichtung durch Gase der He-Gruppe. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 12, S. 1204. 1910; *Philosoph. mag.* (6) Bd. 22, S. 469. 1911.
247. — Kritische Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Steubing über die strahlende Emission seitens des Funkens. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 13, S. 32. 1912.
248. — Selektive Reflexion, Zerstreuung und Absorption durch resonierende Gasmoleküle. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 13, S. 353. 1912.
249. — Resonanzspektren des Joddampfes bei vielfacher Erregung. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 14, S. 177. 1913; *Philosoph. mag.* (6) Bd. 24, S. 673. 1912.
250. — Resonanzspektren des Joddampfes bei hoher Dispersion. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 14, S. 1189. 1913; *Philosoph. mag.* (6) Bd. 26, S. 828. 1913.
251. — Die Polarisation des Lichtes der Resonanzspektren. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 14, S. 1200. 1913; *Philosoph. mag.* (6) Bd. 26, S. 846. 1913.
252. — Die durch Ultra-Schumann-Wellen erregte Fluoreszenz von Gasen. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 15, S. 572. 1914; *Philosoph. mag.* (6) Bd. 27, S. 899. 1914.
253. — Radiation of gas molecules excited by light. *Phys. soc. proc.* Bd. 26, S. 185. 1914.
254. — Resonance spectra of iodine. *Philosoph. mag.* (6) Bd. 35, S. 236. 1918.
255. — and F. S. Carter: The fluorescence and magnetic rotation spectra of potassium vapor. *Phys. Rev.* Bd. 27, S. 107. 1908.
256. — and L. Dunoyer: Separate excitation of the centers of emission of the D-lines of sodium. *Philosoph. mag.* (6) Bd. 27, S. 1018. 1914; *Cpt. rend.* Bd. 158, S. 1490. 1914; *Le Rad.* Bd. 11, S. 119. 1914.

257. Wood, R. W. und J. Franck: Über die Überführung des Resonanzspektrums der Jodfluoreszenz in ein Bandenspektrum durch die Zumischung von Helium. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 12, S. 81. 1911; *Verhandl. d. dtsh. phys. Ges.* Bd. 13, S. 84. 1911; *Philosoph. mag.* (6) Bd. 21, S. 265. 1911.
258. — and F. C. Hackett: The resonance and magnetic rotation spectra of sodium vapor photographed with the concave grating. *Astro-physikal. Journ.* Bd. 30, S. 339. 1909.
259. — und G. A. Hemsalech: Die durch Ultra-Schumann-Wellen erregte Fluoreszenz von Gasen. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 15, S. 572. 1914.
260. — and M. Kimura: Scattering and regular reflection of light by an absorbing gas. *Philosoph. mag.* (6) Bd. 32, S. 329. 1916.
261. — — Series law of resonance spectra. *Philosoph. mag.* (6) Bd. 35, S. 236. 1918.
262. — and F. L. Mohler: Resonance radiation of sodium vapor excited by one of the D-lines. *Phys. Rev.* (2) Bd. 11, S. 70. 1918.
263. — and G. Ribaud: Magneto-optics of iodine vapour. *Philosoph. mag.* (6) Bd. 27, S. 1009. 1914; *Journ. d. phys.* (4) Bd. 5, S. 378. 1914.
264. — und W. P. Speas: Eine photometrische Untersuchung der Fluoreszenz des Joddampfes. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 15, S. 317. 1914; *Philosoph. mag.* (6) Bd. 27, S. 531. 1914.
265. Zeller, C. A.: A study of short time phosphorescence of certain compounds. *Phys. Rev.* Bd. 31, S. 367. 1910.
266. Zickendraht, H.: Untersuchungen am fluoreszierenden Na-Dampfe. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 9, S. 593. 1908.
267. Boardman, L. J.: A study of the exciting power for fluorescence of the different parts of the ultraviolet spectrum. *Phys. Rev.* (2) Bd. 30, S. 552. 1922.
268. Campbell, N. R. and E. C. Baly: The physical significance of the least common multiple. *Philosoph. mag.* (6) Bd. 41, S. 707. 1921.
269. Cario, G.: Über Entstehung wahrer Lichtabsorption und scheinbare Koppelung von Quantensprüngen. *Zeitschr. f. Physik* Bd. 10, S. 185. 1922.
270. Curie, M.: Action des rayons rouges et infrarouges sur les substances phosphorescentes. *Cpt. rend.* Bd. 172, S. 272. 1921.
271. — Action des rayons rouges et infrarouges sur les sulfures phosphorescents. *Cpt. rend.* Bd. 174, S. 550, 1922.
272. Franck, J. und W. Grotrian: Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Dissoziation angeregter Moleküle. *Zeitschr. f. Physik* Bd. 6, S. 35. 1921.
273. — — Einige aus der Theorie von Klein und Rosseland zu ziehende Folgerungen über Fluoreszenz, photochemische Prozesse und die Elektronenemission glühender Körper. *Zeitschr. f. Physik* Bd. 9, S. 252. 1922.
274. — — Über die Absorptionsbanden im Quecksilberdampf. *Zeitschr. f. techn. Physik* Bd. 3, S. 194. 1922.

275. Göggel, K.: Über die lichtelektrische Wirkung bei den Erdalkali-phosphoren. Ann. d. Physik Bd. 67, S. 301. 1922.
276. Grottrian, W.: Elektronenstoß und geschichtete Entladung. Zeitschr. f. Physik Bd. 5, S. 148. 1921.
277. Gudden, R. und R. Pohl: Über den ZnSCu-Phosphor. Ann. d. Physik Bd. 68, 154. 1922.
278. Guntz, A.A.: Sur le sulfure de zinc phosphorescent. Cpt. rend. Bd. 174, S. 1356. 1922.
279. — Leuchtmassen aus Zinksulfid und Kadmiumsulfid. Chem. Zentralbl. Bd. 4, S. 893. 1922.
280. Harrison, F. G.: The absorption of light by sodium and potassium vapor. Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) Bd. 8, S. 260. 1922.
281. Herzfinkel, H. et L. Werterstein: Phosphorescence des sulfures de zinc sous l'action des rayons  $\alpha$ . Journ. de Phys. et le Rad. (6) Bd. 2, S. 31. 1921.
282. Kautsky, H. und H. Zoehner: Über die Beziehung zwischen Chemi- und Photolumineszenz bei ungesättigten Siliziumverbindungen. Zeitschr. f. Physik Bd. 9, S. 267. 1922.
283. Landau, H. and E. Stenz: The dissociation of iodine vapour and its fluorescence. Philosoph. mag. (6) Bd. 40, S. 189. 1920.
284. Lenard, P.: Über die Lichtwirkung auf Zinksulfid. Ann. d. Physik Bd. 68, S. 553. 1922.
285. Lingen, J. St. van der: Die Fluoreszenz des Kadmiumdampfes. Zeitschr. f. Physik Bd. 6, S. 403. 1921.
286. — Die elektrodenlose Entladung des Hg- und Cd-Dampfes. Zeitschr. f. Physik Bd. 8, S. 145. 1921.
287. — Über die durch Röntgenstrahlen erregte Fluoreszenz des Hg-Dampfes. Zeitschr. f. Physik Bd. 10, S. 38. 1922.
288. — and R. W. Wood: The fluorescence of mercury vapor. Astrophys. Journ. Bd. 54, S. 149. 1921.
289. Loeb, L. B. and L. Schmiedeskamp: The destruction of phosphorescent zinc sulfides by ultraviolet light. Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) Bd. 7, S. 202. 1921.
290. Marke, E.: Über die Fluoreszenz der Ionen. Dissert. Münster 1922.
291. Mecke, R.: Über Seriengesetzmäßigkeiten in Resonanzspektren des Jods. Zeitschr. f. Physik Bd. 7, S. 731. 1921.
292. Molthan, W.: Über die Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten eines Zn-Phosphors durch Licht. Zeitschr. f. Physik Bd. 4, S. 262. 1921.
293. Pringsheim, P.: Über die Abweichung vom Stockesschen Gesetz bei Erregung der Joddampf-Fluoreszenz. Zeitschr. f. Physik Bd. 7, S. 206. 1921.
294. — Über einen nach der Lenzen Theorie zu erwartenden Unterschied zwischen dem Absorptionsspektrum und dem vollständigen Fluoreszenzspektrum des Joddampfes. Zeitschr. f. Physik Bd. 8, S. 126. 1921.
295. — Über die Zerstörung der Fluoreszenzfähigkeit fluoreszierender Lösungen durch Licht und das photochemische Äquivalentgesetz. Zeitschr. f. Physik Bd. 10, S. 176. 1922.

296. Pringsheim, P.: Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz. *Ergebn. d. exact. Nat.* Bd. 1, S. 335. 1922.
297. Przibam, K.: Über die Phosphoreszenz durch Becquerelstrahlen verfarbter Mineralien. *Wien. Ber. II. A.* Bd. 130, S. 265. 1921.
298. — Über Verfärbung und Lumineszenz durch Radiumstrahlen. *Verhandl. d. dtsh. phys. Ges.* (3) Bd. 3, S. 1. 1922.
299. Ragoss, A.: Über Borsäurephosphor. *Dissert. Berlin 1922* (ungedruckt).
300. Rayleigh: Polarisation of the light scattered by mercury vapour near the resonance periodicity *Nature* Bd. 104, S. 276. 1919. *Proc. of the roy soc. of London (A)* Bd. 102, S. 190. 1922.
301. Reinicke, H.: Darstellung und Eigenschaften phosphoreszierender Sulfide von Na und Rb. *Dissert. Berlin 1922* (ungedruckt).
- 301a. Riemer, F.: Über die chemischen Bildungsbedingungen lumineszierender Wolframate und Molybdate der Erdalkalien. *Dissert. Berlin 1920* (ungedruckt).
302. Schmidt, F.: Über die Dielektrizitätskonstante der Phosphore und die absolute Wellenlänge ihrer Dauererregungsverteilung. *Ann. d. Physik* Bd. 64, S. 713. 1921.
303. Schmidt, G. C.: Über die Lumineszenz von festen Lösungen. *Ann. d. Physik* Bd. 65, S. 247. 1921.
- 303a. — Polarisierte Fluoreszenz von Farbstofflösungen. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 23, S. 233. 1922.
304. — Über die durch einzelne Chininsalze hervorgerufene Ionisation. *Zeitschr. f. Physik* Bd. 8, S. 110. 1922.
305. Schmidt, J.: Phosphoreszierende Stoffe und Leuchtmassen. *Zeitschr. f. angew. Chem.* Bd. 34, S. 215. 1921.
306. — Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von gut phosphoreszierendem ZnS. *Chem. Ber.* Bd. 55, S. 3988. 1922.
307. Soulan, H.: L'influence de la lumière sur la conductibilité des liquides fluorescents. *Cpt. rend.* Bd. 172, S. 581. 1921.
308. Steubing, W.: Temperatur und Bandenspektrum. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 22, S. 507. 1921.
309. — Zur Kenntnis des Jodmoleküls und der Emission seines Bandenspektrums. *Ann. d. Physik* Bd. 64, S. 673. 1921.
310. Tiede, E.: Borsäurehydrate als Grundlage hochphosphoreszierender Systeme. *Physikal. Zeitschr.* Bd. 22, S. 563. 1921.
311. — und F. Richter: Magnesiumsulfidphosphore. *Chem. Ber.* Bd. 55, S. 69. 1921.
312. — und A. Schleede: Kristallform, Schmelzmittel und tatsächlicher Schmelzvorgang beim phosphoreszierenden Zinksulfid. *Chem. Ber.* Bd. 53, S. 1721. 1920.
313. — — Phosphoreszenz und Schmelzen der Sulfide der 2. Gruppe, insbesondere des Zinksulfids. *Zentralbl. f. Mineralogie* 1921, S. 154.
314. — — Über mit seltenen Erden aktivierte Magnesiumsulfidphosphore. *Ann. d. Physik* Bd. 67, S. 573. 1922.
315. — und F. Wulf: Bortrioxydhydrate als Bestandteile hochphosphoreszenzfähiger, organische Verbindungen enthaltender Substanzen. *Chem. Ber.* Bd. 55, S. 588. 1922.

316. Tomaschek, R.: Über die Zinksulfidphosphore. Ann. d. Physik Bd. 65, S. 189. 1921.
317. — Zur Kenntnis der Borsäurephosphore. Ann. d. Physik Bd. 67, S. 612. 1922.
318. Vavilov, S. J.: The dependence of the intensity of the fluorescence of dyes upon the wave length of the exciting light. Philosoph. mag. (6) Bd. 43, S. 307. 1922.
319. — und W. L. Lewschin: Zur Frage über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. Physikal. Zeitschr. Bd. 23, S. 173. 1922.
320. Weigert, F.: Über die Hemmung photochemischer Reaktionen durch Sauerstoff. Nernstfestschrift 1912, S. 465.
321. — Über polarisierte Fluoreszenz. Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. Bd. 23, S. 100. 1920; Physikal. Zeitschr. Bd. 23, S. 232. 1922.
322. — Über Fluoreszenz, photochemische Wirkung und das Einsteinsche Gesetz. Zeitschr. f. Physik Bd. 10, S. 349. 1922.
323. Winter, Ch.: Über zwei eigentümliche Lumineszenzen. Zeitschr. f. wiss. Phot. Bd. 21, S. 45. 1921.
324. Wood, R. W.: The time interval between absorption and emission of light in fluorescence. Proc. of the roy. soc. of London (A) Bd. 99, S. 362, 1921.
325. — Fluorescence and photochemistry. Philosoph. mag. (6) Bd. 43, S. 757. 1922.
326. — Selective reflection of 2536 by mercury vapour. Philosoph. mag. (6) Bd. 44, S. 1105. 1922.
327. — Polarized resonance radiation of mercury vapour. Philosoph. mag. (6) Bd. 44, S. 1107. 1922.

# Sachverzeichnis.

(Fl. = Fluoreszenz, Ph. = Phosphoreszenz.)

- Abklingungszeit der Resonanzstrahlung** 74, 77, 86; — der Hg-Banden 80; — von phosphoreszierenden Körpern 96ff., 114; — der Erdalkaliphosphore 140; — der Na-Phosphore 144; — der Wolfram- phosphore 145; — der Flußspat- phosphoreszenz 97, 156; — der Uransalze 100, 172; — gelatinöser Lösungen 191; — der progressiven Phosphoreszenz 198.
- Absorptionsbanden** mehratomiger Moleküle 36ff.; — des Joddampfes 39ff.; — des Na-Dampfes 51; — der anderen Alkalidämpfe 57; — des Hg-Dampfes 59; — von S-, Se- und Te-Dampf 67; — des O<sub>2</sub> 69; — von Eosin 105; — der Erdalkaliphosphore 107; — des Rubins 159; — der Uransalze 163, 170; — organischer Verbindungen 177, 181, 185, 189; — von Borsäurephosphoren 193.
- Adsorption (von Farbstoffen)** 194.
- Aggregatzustand** 195.
- Aliphatische Körper** 177.
- Anfachung der Ph.** 109.
- Anklingungszeit** 96, 197.
- Anthracen** 116, 118, 179, 181, 193, 195, 201.
- Aromatische Körper** 102, 115, 176ff.
- Arsendampf (Fl.)** 69.
- Atommodell (Bohrsches)** 2, 6, 74, 83, 177.
- Ausleuchtung der Ph.** 109, 135, 192.
- Auslöschung der Ph.** 97, 108, 135.
- Auslöschende Absorption** 110, 113, 136.
- Auswahlprinzip** 23, 24, 27, 35, 41, 49.
- Balmainsche Leuchtfarbe** 11, 123.
- Bandenfluoreszenz** 5; — von Dämpfen und Gasen 58ff.; — des Hg-Dampfes 80; — Polarisation 84; — von Lösungen 102.
- Beersches Gesetz** 101, 183.
- Benzol** 176, 177, 179, 181, 195, 197, 199.
- Benzolderivate** 102, 106, 181ff.
- Benzolring** 176, 184, 188.
- Beryll** 144.
- Bologneser Stein** 11, 123.
- Borsäurephosphore** 117, 119, 291ff., 203.
- Bromdampf (Fl.)** 50.
- Chemolumineszenz** 118.
- Chinoide Bindung** 186, 188.
- Chromophor** 176ff., 188, 190.
- Chromoxyd** 157, 159.
- Dauererregungsbanden** 107, 130ff.
- Dauerprozeß** 108, 130ff., 136, 139, 192.
- Diamant** 147.
- Dianthracen** 116, 118.
- Dielektrizitätskonstante von Phosphoren** 128, 132ff., 135; — von flüssigen Lösungen 190.
- Dissoziation** 48, 51, 61, 69.

- Eosin** 104, 117, 179, 183, 188, 196.  
**Erdalkaliphosphore** 6; — volle Erregung 96; — Einfluß der Konzentration 101; — der Temperatur 102; — Absorptionsbanden 106; — erregende Absorption 110; — Photoeffekt 111; — innerer Photoeffekt 113; — allgemeine Eigenschaften 123ff., 180, 190; — mit seltenen Erden 149.  
**Ermüdung** (von Leuchtschirmen) 117.  
**Erregende Absorption** 110, 113, 127.  
**Erregungsverteilung** 5, 8, 9; — der Bandenfluoreszenz von Gasen 58; — der Hg-Dampffluoreszenz 61; — von Lösungen 103ff.; — der Erdalkaliphosphore 106, 130ff., 148; — der Wolframatphosphore 144; — der Wolframatphosphore 145; — des Flußspats 155; — des Rubins 160; — der Uranylalze 170; — organischer Lösungen 179; — der Borsäurephosphore 192.  
**Fluorescein** 102, 179, 182, 186, 190, 196.  
**Fluoreszenzabsorption** 109.  
**Fluorophor** 176f.  
**Flußspat** 97, 108, 146, 150ff.  
**Hauptbanden** (der Phosphore) 139, 142.  
**Hauptspektra** (aromatischer Körper) 201ff.  
**Helium**: Resonanzstrahlung 30ff.; Einfluß auf Fl. des Hg-Dampfes 20, 80; — des Joddampfes 46.  
**Hg-Dampf**: Resonanzstrahlung 15ff.; ihre Leuchtdauer 76; Bandenfl. 59ff.; Nachleuchten der Banden 80ff.; Polarisation der Strahlung 84.  
**Hg<sub>2</sub>-Moleküle** 61, 81.  
**Hg-Jodid** (Fl.) 66.  
**Hitzebanden** (der Phosphore) 136, 140.  
**Hydrochinonphthalein** 188.  
**Joddampf** 12; Resonanzspektra 35, 40ff.; ultraviolette Bandenfl. 65ff.; Leuchtdauer 77; seine Ionisierungsspannung 78; Polarisation der Fl. 87; magnetische Schwächung der Fl. 90.  
**Jodoform** (Fl.) 66.  
**Ionisierungsspannung** 78; 111.  
**Isomerie** 10, 92, 175, 189, 193.  
**Kadmiumdampf** (Fl.) 66.  
**Kadmiumsulfat** (Ph.) 144.  
**Kaliumdampf** 32, 57, 86.  
**Kaliumjodid** (Fl.) 66.  
**Kältebanden** (von Phosphoren) 136.  
**Kalzit** 100.  
**Kalziumwolframat** 144ff.  
**Kanalstrahlen** 75, 79.  
**Kathodenstrahlen** 125, 146, 152, 200, 201.  
**Kernschwingungsenergie** 38ff., 43, 46, 55, 61.  
**Kernschwingungszahl** 37.  
**Ketone** 178, 200, 206.  
**Kleophan** 152, 155.  
**Kondensation** (von Benzolkernen) 179.  
**Konzentration** (von Lösungen) 92, 100f., 117, 123, 139, 153, 161, 183, 191, 195.  
**Krystallstruktur** 92, 143, 148.  
**Krystallwasser** 144, 148, 169.  
**Kunzit** 146.  
**Lambertsches Gesetz** 122.  
**Latente Fl.** 107.  
**Lebensdauer** (mittlere) 74, 95.  
**Leuchtelektron** 3, 7, 28, 29, 188.  
**Leukophan** 152.  
**Lichtsumme** 95, 99, 109.  
**Lösungsmittel** 92, 114, 174, 190f., 194, 200.  
**Lösungsspekttra** 200ff., 206.  
**Magnesiumsulfidphosphore** 143.  
**Magnetische Rotationsspektren** 56, 90; — Schwächung der Jodfl. 90; — Verstärkung der Hg-Fl. 90.

- Metastabiler Zustand 33f., 80.  
 Molekulare Fluoreszenzhelligkeit 48, 77, 90.  
 Molekülrotation 4, 36ff., 64, 83f., 182.  
 Molekülstrahl 76.  
 Momentanprozeß 108, 113, 130ff., 136, 148, 192.  
 Momentanzustand (oberer und unterer) 136ff., 156, 171.  
 Na-Dampf: Resonanzstrahlung 14ff. Resonanzspektren 51ff.; Leuchtdauer 75; Polarisation der Fl. 85, 86; Zeemaneffekt 89.  
 Natriumsulfidphosphore 144.  
 Naphthalin 180, 184, 192, 198, 202, 204.  
 Oberflächenresonanz des Na-Dampfes 17ff.; — des Hg-Dampfes 19, 62; — fehlende Polarisation 84.  
 Parhelium 34.  
 Phenanthren 192, 193, 195, 203.  
 Phenolphthalein 187.  
 Phosphordampf (Fl.) 69.  
 Phosphoroskop 12, 75, 93.  
 Photochemische Theorie 12, 116ff.  
 Photoeffekt 5, 111, 114; — innerer 7; — an festen Phosphoren 113; — an flüssigen Lösungen 115.  
 Photoelektron 6, 7, 10, 113, 125, 126, 142.  
 Photometrie (lichtelektrische) 13.  
 Platincyanüre 147f.  
 Polarisation des Fl.-Lichtes 2; — von Dämpfen 82ff.; — von festen und flüssigen Lösungen 120f.; — von Krystallen 149; — der Uranylsalze 164, 167.  
 Polarisation (elektrische) 6, 115.  
 Polymerisation 206.  
 Progressive Phosphoreszenz 181, 197f., 203f.  
 Pyronring 176, 177, 187f.  
 Quantenbahn 9, 24ff., 33ff., 36, 39, 43, 60, 83, 134, 149.  
 Quantenzahl 37.  
 Reflexion des Lichtes: am Hg-Dampf 2, 21; innere — an fluoreszierenden Flächen 121.  
 Resonanzlampe 15, 17, 22, 23, 89.  
 Resonanzlinie 2, 14; — des Na 15f., 18; — des Hg 15, 29, 60, 80, 84f., 89; — des He 33ff.; — anderer Dämpfe 32; — im Jodresonanzspektrum 43, 87; — des Cd 64.  
 Resonanzspektrum 2, 4, 5; — Theorie 36ff.; — des Joddampfes 35, 40ff., 76, 87, 90, 166; — des Na 51ff.; — der anderen Alkalimetalle 57; — vielleicht von anderen Dämpfen 58, 65, 68.  
 Resonanzpotential 14, 31f., 111.  
 Resonanzstrahlung 2, 10, 12, 14ff., 111.  
 Resorufin 102, 186f.  
 Rotationsenergie 37, 39.  
 Rotationsfrequenz 37ff., 86.  
 Rubidium 32, 57, 86.  
 Rubidiumsulfidphosphor 144.  
 Rubin 107, 111, 122, 147, 157ff.  
 Rydbergsche Konstante 134.  
 Saphir (Ph.) 57.  
 Sauerstoff (Fl.) 69.  
 Sauerstoffphosphore 123, 128, 133, 140.  
 Schwefeldampf (Fl.) 68.  
 Selbstumkehr (von Banden) 15, 108, 158f., 160, 162f., 166.  
 Selendampf (Fl.) 68f.  
 Selenphosphore 123, 128, 140.  
 Seltene Erden 149ff.  
 Sidotblende 143.  
 Smaragd 147, 159.  
 Starkeffekt 49, 91, 122, 160.  
 Steinsalz 147.  
 Stickstoff (Fl.) 71.  
 Stokessche Regel 103ff.  
 Stoßdämpfung 20.  
 Stöße 2. Art 9, 20, 31.

- Stoßzeit (mittlere) 77.  
 Strahlungsdämpfung 73.  
 Substitutionen (in Benzolderivaten)  
 179, 184ff., 199.
- Tellurdampf (Fl.) 68f.  
 Thermoluminescenz 95, 156.  
 Tilgung (der Ph.) 108, 135f.  
 Trägheitsmoment (von Molekülen)  
 37, 38, 64.
- Ultrarote und ultraviolette Ph. 97,  
 102, 129.  
 Ultraviolettprozeß 130, 192.  
 Uranglas 122, 175.  
 Uranosalze 92, 161.  
 Uranylsalze 92; — Abklingungs-  
 kurve 100; — Temperatureinfluß  
 102; — Absorptionsbanden 107;  
 — kein Zeemaneffekt 122; — all-  
 gemeine Eigenschaften 161ff.; —  
 flüssige Lösungen 172ff.
- Verfärbung lumineszierender Sub-  
 stanzen 117; — druckzerstörter  
 Phosphore 141; — von Kunzit  
 durch Radium 146.
- Volumenresonanz 16, 17, 84.  
 Vorderspektrum 200.
- Wasserdampf (Fl.) 71f.  
 Wirkungsquantum 3.  
 Wirksames Metall in Erdalkali-  
 phosphoren 101, 123ff., 140f.;  
 — im Zinksulfid 143; — in  
 Wolframatphosphoren 144, 146;  
 — im Flußspat 151; — in Uran-  
 salzen 161; Chromoxyd 157; sel-  
 tene Erden 150ff.
- Zaesiumdampf 32, 57.  
 Zeemaneffekt in der Fl. von Dämp-  
 fen 89f.; — von festen Körpern  
 89f., 120; — des Rubin und  
 Smaragd 160.
- Zentren der Phosphorescenz 6, 8, 95,  
 98, 101, 113; — in Erdalkali-  
 phosphoren 125ff., 140ff.; — in  
 Uransalzen 161; — großer und  
 kleiner Dauer 108, 139, 141,  
 202.
- Zinksulfid 95, 108, 113, 117, 143.  
 Zyanverbindungen (organische) 148.

### Berichtigung.

- S. 30 Anm. 1. Zeile: statt „haben“ — „treten“.
- S. 34 8. Zeile von oben: statt „dreiquantigen Zustand“ — „Zustand 2 p“.
- S. 90 18. Zeile von oben: statt „gröbsten“ — größten“.
- S. 125 17. Zeile von unten: „kommen, wie“ ist zu streichen
- S. 126 3. Zeile von oben: statt „Scandium“ — „Scandium“.
- S. 131 Abb. 19 letzte Zeile: statt „Te“ — „Fe“.
- S. 133 Tab. 17 1. Zeile: statt „23“ — „123“.
- S. 151 Tab. 20 1. Zeile: statt: „Sa“ — „Sm“ und statt „Ca“ — „CaF<sub>2</sub>“
- S. 194 5. Zeile von oben: statt „Aluminium“ — „Silicium“.