

STRUKTUR DER MATERIE  
IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEGEBEN VON  
M. BORN-GÖTTINGEN UND J. FRANCK-GÖTTINGEN

VI

FLUORESCENZ  
UND PHOSPHORESCENZ  
IM LICHT DER NEUEREN  
ATOMTHEORIE

VON

PETER PRINGSHEIM

DRITTE AUFLAGE

MIT 87 ABBILDUNGEN



BERLIN  
VERLAG VON JULIUS SPRINGER  
1928

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG  
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.  
COPYRIGHT 1928 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.

ISBN-13: 978-3-642-90268-0      e-ISBN-13: 978-3-642-92125-4  
DOI: 10.1007/978-3-642-92125-4

**Reprint of the original edition**

## Vorwort zur dritten Auflage.

Wie sehr der in dieser Monographie behandelte Gegenstand immer mehr für die Entwicklung der Atomphysik an Bedeutung und Interesse gewinnt, zeigt nicht nur die von Jahr zu Jahr anschwellende Zahl der mit ihm sich beschäftigenden Einzelpublikationen, sondern vielleicht in noch höherem Grade der Umstand, daß, während bei Erscheinen der ersten Auflage seit dem KAYSERSCHEN Handbuch der Spektroskopie überhaupt kein zusammenfassender Bericht existierte, heute jedes größere Hand- oder Lehrbuch der Physik ausführliche Kapitel über Lumineszenzerscheinungen und die damit zusammenhängenden Fragen bringt — das Literaturverzeichnis am Ende des vorliegenden Bandes führt nicht weniger als fünf solche Darstellungen auf. Gleichwohl wird hoffentlich eine neue Auflage dieses Buches über Fluorescenz und Phosphorescenz nicht überflüssig erscheinen: ist hier doch in vielen Dingen eine größere Ausführlichkeit möglich als in einem Handbuchartikel, ist ferner auch eine gewisse absichtliche Einseitigkeit in der Darstellung, wie sie durch den Zusatz „im Lichte der neueren Atomtheorie“ bereits angekündigt wird, eher zulässig; und schließlich mußte der Gegenstand — mit fast größerer Notwendigkeit als in einem Handbuch der Gesamtphysik — in einer Sammlung behandelt werden, die unter dem Titel „Struktur der Materie“ erscheint und in die denn auch die neue Auflage im Einverständnis mit den Herausgebern und dem Verlag aufgenommen worden ist.

Die Fortschritte, die im Verlauf der letzten fünf Jahre gemacht worden sind, erscheinen so bedeutend und vielseitig, daß eine stellenweise Ergänzung oder Erweiterung des in der vorangehenden Auflage mitgeteilten sich als ganz unzureichend erwies — vielmehr wurde eine vollständige Neubearbeitung fast aller Kapitel notwendig; trotz allen Strebens

nach Knappheit wuchs dabei der Umfang des Buches um mehr als die Hälfte. Es wurde auch weiterhin versucht, die Darstellung möglichst elementar zu halten und einen Hauptton auf das experimentell beobachtete zu legen; immerhin mußten, um nicht allzu weitschweifig zu werden, in einigen Kapiteln — so etwa in dem über Resonanzspektra — etwas höhere Ansprüche an den Leser gestellt werden, als das in den früheren Auflagen der Fall war, was aber durchaus im Einklang mit den anderen Bänden dieser Sammlung steht. Dem mir gegenüber mehrfach ausgesprochenen Wunsch, auch andere Lumineszenz-erregungsarten mit aufzunehmen, hätte ich gerne genügt, habe es aber wieder aufgegeben, um den Umfang des Buches nicht noch größer werden zu lassen. Dagegen habe ich auch den älteren Teil des Literaturverzeichnisses (1908—1922) wieder vollständig abgedruckt, da es für Leser, denen die älteren Auflagen nicht zur Verfügung stehen, wohl doch von Nutzen sein dürfte; eine Erleichterung im Gebrauch des Literaturverzeichnisses hoffe ich dadurch geboten zu haben, daß hinter jede Arbeit in Klammern auf die Seite verwiesen wird, auf der ihr Inhalt im Text behandelt wird. Die Literatur ist nach Möglichkeit bis August 1927 vollständig berücksichtigt.

Den Herren LOOMIS, KEMBLE und WITMER möchte ich dafür danken, daß sie mir Manuskripte schon vor ihrer Drucklegung zur Benutzung überlassen und mir dadurch eine nachträglich sonst notwendig gewesene Neubearbeitung eines Kapitels erspart haben. Ebenso spreche ich den Herren H. H. HUPFELD und B. ROSEN, die mich beim Lesen der Korrekturen unterstützt haben, auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Berlin, Weihnachten 1927.

**PETER PRINGSHEIM.**



# Inhaltsverzeichnis.

## Erstes Kapitel.

### Einleitung.

§ 1. Definition. Grundlagen der Theorien der Photoluminescenz . . .	1
§ 2. Geschichtlicher Überblick . . . . .	9
§ 3. Experimentelle Arbeitsmethoden . . . . .	11

## Zweites Kapitel.

### Resonanzstrahlung.

§ 1. Nomenklatur der Serienlinie . . . . .	17
§ 2. Die Resonanzlinien . . . . .	20
§ 3. Direkte Erregung anderer als der eingestrahlten Linien . . . . .	22
§ 4. Stufenweise Anregung . . . . .	26
§ 5. Linienbreite, Absorbierbarkeit und Nutzeffekt der Resonanzstrahlung . . . . .	33

## Drittes Kapitel.

### Fluorescenz- und Resonanzspektra zweiatomiger Moleküle.

§ 1. Theorie der Resonanzspektra . . . . .	40
§ 2. Resonanzspektra des Joddampfes . . . . .	47
§ 3. Resonanzspektra anderer homoeopolarer zweiatomiger Elemente . . . . .	59
§ 4. Resonanzspektra der Alkalimetalle . . . . .	65
§ 5. Fluorescenzbanden anderer Metalldämpfe . . . . .	73
§ 6. Resonanzspektra heteropolarer Moleküle . . . . .	76
§ 7. Fluorescenz-erregung unter gleichzeitiger Dissoziation oder Ionisation . . . . .	78

## Viertes Kapitel.

### Leuchtdauer und Polarisation der Fluorescenzstrahlung von Gasen und der Einfluß magnetischer und elektrischer Felder.

§ 1. Versuche zur direkten Messung der Leuchtdauer . . . . .	82
§ 2. Polarisation der Resonanzstrahlung bei Anwesenheit magnetischer Felder . . . . .	88
§ 3. Polarisation in sehr schwachen Feldern und bei Abwesenheit eines Magnetfeldes . . . . .	95

§ 4. Berechnung der Nachleuchtdauer der Resonanzstrahlung . . . . .	99
§ 5. Der Starkeffekt in der Resonanzstrahlung . . . . .	102
§ 6. Polarisation und magnetische Empfindlichkeit der Bandenfluoreszenz von Dämpfen . . . . .	106

#### Fünftes Kapitel.

##### Störung der Resonanzstrahlung durch Zusammenstöße.

§ 1. Die verschiedenen Wirkungsmöglichkeiten von Zusammenstößen	111
§ 2. Linienverbreiterung und Überführung der erregten Systeme in benachbarte Quantenzustände . . . . .	112
§ 3. Die metastabilen Zustände des Hg . . . . .	115
§ 4. Veränderung der Joddampf-Fluoreszenz durch Zusammenstöße .	120
§ 5. Auslöschung der Fluoreszenz durch Stöße . . . . .	123
§ 6. Wirkung benachbarter Moleküle auf den Polarisationszustand der Resonanzstrahlung . . . . .	130
§ 7. Sensibilisierte Fluoreszenz . . . . .	136
§ 8. Nur durch Zusammenstöße ausgelöste Photolumineszenz . . .	145

#### Sechstes Kapitel.

##### Die Fluoreszenz und Phosphoreszenz flüssiger und fester Substanzen.

§ 1. Unterscheidung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz . . . . .	155
§ 2. Helligkeit und Abklingen der Phosphoreszenz . . . . .	160
§ 3. Absorption, Erregung und Ausbeute . . . . .	166
§ 4. Absorptions- und Emissionsbanden . . . . .	171
§ 5. Spektrale Lage und Gestalt der Emissionsbanden . . . . .	174
§ 6. Absorptionsspektren im erregten Zustande und die sogenannte Fluoreszenzabsorption . . . . .	176
§ 7. Photoeffekt, lichtelektrische Leitung und Ionisation . . . . .	180
§ 8. Photochemische Theorien . . . . .	191
§ 9. Polarisation. Einfluß magnetischer und elektrischer Felder. LAMBERTSches Gesetz . . . . .	195

#### Siebentes Kapitel.

##### Fluoreszenz und Phosphoreszenz organischer Verbindungen.

§ 1. Benzol . . . . .	201
§ 2. Spektren einfacher Benzolderivate . . . . .	209
§ 3. Fluoreszenz von Farbstofflösungen . . . . .	214
§ 4. Wirkung benachbarter Moleküle auf die Fluoreszenz aromatischer Verbindungen: Einfluß des Lösungsmittels und der Konzentration	222
§ 5. Lösungsspektren: progressive Phosphoreszenz, Borsäurephosphore, Zuckerphosphore . . . . .	230
§ 6. Aliphatische Verbindungen; sonstige organische Stoffe . . . .	236

#### Achstes Kapitel.

##### Lumineszenz komplexer anorganischer Moleküle.

§ 1. Die Fluoreszenz der Uranyl-salze . . . . .	233
§ 2. Uranyl-salze in flüssigen und festen Lösungen . . . . .	250

§ 3.	Seltene Erden . . . . .	255
§ 4.	Platincyaniire . . . . .	257
§ 5.	Andere anorganische Verbindungen . . . . .	260

## Neuntes Kapitel.

**Durch Fremdatome aktivierte anorganische Phosphore  
(Krystallphosphore).**

§ 1.	Die Frage nach der krystallinischen Struktur der Phosphore .	262
§ 2.	Zusammensetzung der Lenardphosphore . . . . .	265
§ 3.	Die verschiedenen Erregungsprozesse von Lenardphosphoren und LENARDS Zentrentheorie . . . . .	272
§ 4.	Absorptions- und Emissionsbanden der Lenardphosphore . . .	282
§ 5.	Calciumfluoridphosphore (Flußspat) . . . . .	297
§ 6.	Aluminiumoxydphosphore: Rubin . . . . .	302
§ 7.	Silicatphosphore. Borstickstoff . . . . .	305
§ 8.	Auf kaltem Wege herstellbare Krystallphosphore (Wiedemann- phosphore). . . . .	308
§ 9.	Natürliche Mineralien . . . . .	312
§ 10.	Durch Bestrahlung verfärbte Krystalle . . . . .	313
	Literatur . . . . .	321
	Sachverzeichnis . . . . .	353

### **Berichtigungen.**

Seite 13, Zeile 12 von unten, statt  $\lambda$  lies  $\frac{\lambda}{4}$ .

Seite 38, Zeile 13 von unten, statt  $1/100$  lies  $1/100\%$ .

Seite 41, Abb. 12 oben, statt  $n'$  und  $\nu'_k$  lies  $n''$  und  $\nu''_k$ .

Seite 57, Zeile 15 von oben, statt Abb. 2 lies Abb. 12.

Seite 133, Abb. 38, Unterschrift, statt Depolarisation lies Depolarisation der Na-Resonanz.

Seite 202, Zeile 2 von unten, statt  $a'p + b'p^2$  lies  $a'p' + b'p'^2$ .

Seite 209, Abb. 61, seitliche Beschriftung, statt  $a b c d$  lies  $d c b a$ .

## Erstes Kapitel.

# Einleitung.

### § 1. Definition. Grundlagen der Theorien der Photoluminescenz.

Da die Absorption von Lichtstrahlung durch ein beliebiges materielles System stets unter Energieaufnahme erfolgt, entsteht hierdurch eine energiereichere Modifikation des absorbierenden Systems, ein Teil seiner Atome oder Moleküle wird in einen „erregten Zustand“ überführt. In weitaus den meisten Fällen wird diese Erregungsenergie 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 wieder in Form von Lichtstrahlung emittiert werden, gleichviel ob die sekundäre Lichtemission von der gleichen oder anderer Wellenlänge ist wie das primäre, „erregende“ Licht. Solche Erscheinungen sind gemeinhin unter dem Namen Fluorescenz oder Phosphorescenz bekannt, je nachdem das Leuchten momentan mit der Erregung aufhört oder deren Ende eine meßbare Zeit überdauert<sup>1</sup>; in diesem Zusammenhang wäre es vielleicht korrekter, ausschließlich die Bezeichnung Photoluminescenz 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 Photoluminescenz werden im allgemeinen zwei Gruppen von Phänomenen zusammengefaßt, die

---

<sup>1</sup> Über die Unschärfe dieser Definition vgl. S. 156.

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, andererseits die eigentliche Fluorescenz bzw. Phosphorescenz 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<sup>1</sup>. 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. 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 klare Serienbeziehungen verbunden sind.

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. 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 Quanten-

---

<sup>1</sup> Historisch ist es von Interesse, daß schon E. BECQUEREL wohl als erster von der Möglichkeit solcher Resonanzregung spricht und sie auch beobachtet zu haben glaubt, allerdings nicht an einem Gas, sondern am Rubin, dessen rote Fluorescenz durch Licht der gleichen Wellenlänge erregt werden kann; er sagt wörtlich, daß in diesem Fall die Sekundärstrahlung die gleiche Frequenz („Brechbarkeit“) besitze wie die Primärstrahlung und somit also die „Materie“ in Resonanz mit dem einfallenden Licht schwinde. (E. BECQUEREL: La Lumière. Paris 1868. S. 340. Auf dieses ungemein inhaltreiche Buch sei auch wegen zahlreicher weiterhin zu erwähnender Angaben, die von BECQUEREL stammen, hingewiesen.)

hypothese bzw. des BOHRschen Atommodells brachte hier die langgesuchte Klärung.

Nach den ursprünglichen von BOHR entwickelten Anschauungen sollten bekanntlich Elektronen die positiv geladenen Atomkerne unter der anziehenden Wirkung der elektrostatischen Kraft auf gewissen Gleichgewichtsbahnen umkreisen, 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 (Abb. 1); 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

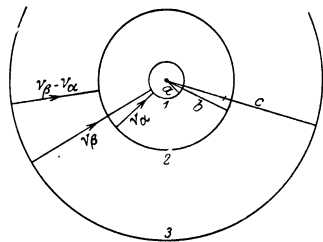


Abb. 1. BOHRsches Atommodell.

zur inneren Bahn, die eben wegen ihres geringeren Energieinhaltes die stabilere ist. Diese freiwerdende Energie wird an den Raum („Äther“) in der Form elektromagnetischer 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  $\nu_\beta$ ,  $\nu_\gamma$  . . . 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 Erregung mit Licht einer wohldefinierten Wellenlänge in breite kontinuierliche Banden ausarten.

Während diese Verallgemeinerung im wesentlichen ausreicht zur Erklärung der Erscheinungen, die man an den Dämpfen oder auch noch an flüssigen oder festen Lösungen komplizierter organischer Verbindungen beobachtet, ist das sicher nicht mehr der Fall bei der Phosphorescenz, wie sie vor allem an gewissen Krystallen, sog. „Phosphoren“, auftritt<sup>1</sup>. 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 eventuell 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.

Danach muß man annehmen, daß auch der Mechanismus des ganzen Vorgangs merklich komplizierter ist als in dem erstbesprochenen Fall; es muß zwischen die Absorption und die Wiederaussendung des Lichtes ein Zwischenprozeß eingeschaltet sein. Ältere Erklärungsversuche, etwa der von E. WIEDEMANN,

<sup>1</sup> Die Bezeichnung „Phosphor“ (zunächst wohl „hermetischer Phosphor“) für Substanzen, die nach vorangegangener Belichtung im Dunkeln selbst leuchten, findet man schon bei verschiedenen Autoren, z. B. BAUDOUIN, in der Mitte des 17. Jahrhunderts, noch vor Entdeckung des Elementes, das den gleichen Namen erhielt.

beschränken sich darauf, als Folge des Absorptionsaktes den Übergang der phosphoreszenzfähigen Substanz in eine andere „Modifikation“ anzunehmen, aus der eine spontane Rückbildung unter Lichtemission eintreten kann: damit, daß die Umwandlung als eine „photochemische“ bezeichnet wird, ist über ihre eigentliche Natur nichts ausgesagt, aber gerade wegen der Unbestimmtheit der Vorstellung kann man die aus ihr gezogenen Folgerungen leicht mit jeder anderen Hypothese verbinden. Einen wesentlichen Fortschritt im Vergleich hiermit bedeutete die von LENARD aufgestellte Theorie, die dieses vermittelnde Bindeglied in der Auslösung eines Photoeffekts sucht, und wenn sie auch wohl in mancher Beziehung modifiziert werden muß, hat sie sich doch sicher als äußerst nützliche Arbeitshypothese 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

---

<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 (117). Erste Mitteilung der lichtelektrischen Phosphoreszenztheorie. Ann. d. Phys. Bd. 15, S. 669. 1904. Allerdings haben auch schon WIEDEMANN und SCHMIDT unter Hinweis auf den Hallwachseffekt eine lichtelektrische „Ionisierung“ als eine Möglichkeit des oben erwähnten photochemischen Prozesses angeführt, doch waren sie noch nicht zu der Erkenntnis gelangt, daß diese (oder richtiger die Abtrennung eines Elektrons) das allen diesen Erscheinungen gemeinsame Grundphänomen darstellt (Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 201. 1895).

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 molekulären Wärmebewegung entnommen werden.

Danach könnten bis zu drei verschiedenen Elektronen des 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 evtl. 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. Zustände bestimmt werden. Prinzipiell unterscheidend gegenüber den bei der Resonanzstrahlung sich abspielenden Prozessen ist die relativ große Stabilität des Erregungszustandes der Phosphore: während dort die Rückbildung des Normalzustandes unter Lichtemission spontan nach einem im allgemeinen sehr kurzen Zeitintervall erfolgt, kann diese Rückbildung hier durch Herabsetzung der Temperatur beliebig verzögert werden. Dieser schon durch die LENARDSche Vorstellung von der „Polarisation der Zentren“ gedeutete Umstand wird noch leichter verständlich, wenn man entsprechend

neueren Anschauungen und unter Aufgabe der Zentrenhypothese annimmt, daß durch die Lichtabsorption ein Elektron aus seiner Gleichgewichtslage vollständig gelöst, frei durch das Krystallgitter diffundiert: der Zeitpunkt seiner Rückkehr bzw. des Eintritts eines anderen Elektrons in die von ihm gelassene Lücke wird dann durchaus eine Funktion der äußeren Bedingungen, insbesondere der Temperatur sein. Wenig geklärt bleibt dagegen noch immer die Frage, warum die Abtrennung eines Elektrons durch Absorption vom Licht einer bestimmten (unter Umständen sogar ziemlich scharf definierten) Frequenz erfolgt, die Wiederanlagerung des Elektrons aber nicht die Reemission derselben Frequenz, sondern einer anderen, unter Umständen wieder sehr scharf definierten Bande, die ihrerseits im Absorptionsspektrum fehlt.

Verhältnismäßig einfach 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 Lumineszenz 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; Absorption eines größeren  $h\nu$ -Betrages erteilt dem Elektron eine überschüssige kinetische Energie. Bei der Rückkehr in den Normalzustand 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 Phosphoreszenz 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 kennenlernen, 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.

Im übrigen wird die relativ erhebliche Breite der Erregungs- und Emissionsbanden auch von LENARD 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, da ihnen heute kaum mehr als historisches Interesse zukommen dürfte.

## § 2. Geschichtlicher Überblick<sup>2</sup>.

Das Phänomen der Phosphorescenz wurde zuerst an dem sog. Bologneser Leuchtstein im 17. Jahrhundert beobachtet. Bald lernte man solche „Phosphore“ auch künstlich herstellen, ohne freilich lange zu wissen, worauf es dabei eigentlich ankam<sup>3</sup>. Noch früher, zum erstenmal wohl schon in der Mitte des 16. Jahrhunderts, dann später von GRIMALDI, BOYLE und anderen ist die Fluorescenz organischer Lösungen (Aufguß von Lignum nephriticum) beobachtet worden; während aber bei der Phosphorescenz von

---

<sup>1</sup> Durch „Stöße zweiter Art“; vgl. S. 136.

<sup>2</sup> Sehr ausführliche historische Darstellungen findet man bei KAISER IV in den Artikeln über Phosphorescenz und Fluorescenz (bearbeitet von H. KONEN).

<sup>3</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 geblüht.

Anfang an eine selbständige Lichtemission durch den Phosphor nicht bezweifelt werden konnte, galt die Fluorescenz lange als eine Art von bloßer Lichtzerstreuung, wie die noch 1846 von J. HERSCHEL und von BREWSTER für sie benutzte Bezeichnung: „epipolische“ bzw. „innere Dispersion“ erkennen läßt. Dabei wuchs die Zahl der als photoluminescent bekannten Substanzen beider Arten außerordentlich, ihre Eigenschaften wurden mehr oder weniger kritiklos beschrieben, zuweilen auch gänzlich haltlose Erklärungen für die Erscheinungen gegeben; aber Methode wurde in das Ganze erst um die Mitte des 19. Jahrhunderts durch die grundlegenden Arbeiten von STOKES und BECQUEREL gebracht. Merkliche Fortschritte, vor allem in der Kenntnis der wirksamen Bestandteile anorganischer Phosphore verdankt man VERNEUIL, BOISBAUDRAN und E. WIEDEMANN. Sehr vielseitige, quantitativ verwertbare Resultate haben schließlich in neuester Zeit LENARD und seine Mitarbeiter erzielt. Die Phosphorescenz der Uranylsalze, die ein Kapitel für sich bildet, ist in erster Linie von den BECQUERELS erforscht worden, denen sich späterhin NICHOLS und MERRIT anschlossen. Für die fluorescierenden organischen Substanzen liegt viel neueres Material vor; hier hat vor allem STARK es versucht, eine analoge theoretische Grundlage zu schaffen, wie das von LENARD für die anorganischen Phosphore geschah; wichtiger ist die Tatsache, daß er als erster die Untersuchungen über die Fluorescenz der Kohlenstoffverbindungen auch ins Ultraviolett ausgedehnt hat. Daß feste organische Verbindungen unter geeigneten Versuchsbedingungen außerordentlich charakteristische, scharf selektive Luminescenzspektren emittieren können, wurde von E. GOLDSTEIN sichergestellt. Was endlich die Resonanzstrahlung der Gase betrifft, so ist deren Existenz zuerst von LOMMEL am Joddampf entdeckt worden, allerdings nur als gewöhnliche Fluorescenz, ohne daß damals schon ihre charakteristischen Resonanzeigenschaften erkannt worden wären; die Feststellung und weitere Ausbildung des Begriffes der Resonanzstrahlung verdanken wir R. W. WOOD, der im Laufe der Jahre eine sehr große Anzahl von Arbeiten über diesen Gegenstand veröffentlicht hat. Die sich an diese Entdeckungen anschließende ungemein fruchtbare Entwicklung der beiden letzten Jahrzehnte gehört noch nicht der Geschichte an und bildet den Hauptinhalt der folgenden Kapitel.

### § 3. Experimentelle Arbeitsmethoden.

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.

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 mit einem der von BECQUEREL selbst konstruierten Phosphoroskope: Der Phosphor befindet sich zwischen zwei auf einer Achse montierten rotierenden Scheiben *M* und *N* (Abb. 2), an denen gegeneinander versetzte sektorförmige Ausschnitte *a* bzw. *d* angebracht sind. Durch die Ausschnitte der einen Scheibe tritt das erregende Licht ein, durch die der anderen gelangt das Lumineszenzlicht ans Auge. Durch Änderung der Rotationsgeschwindigkeit, des Öffnungswinkels der Sektoren und der Winkel, um die die Sektoren der beiden Scheiben gegeneinander versetzt sind, läßt sich die Zeit zwischen Erregung und Beobachtung und die Länge der Erregungsperiode selbst innerhalb gewisser Grenzen variieren; Nachleuchtdauern bis  $10^{-4}$  sec lassen sich so ohne Schwierigkeit feststellen. Dieses BECQUERELSche Phosphoroskop kann nur gebraucht werden, wenn der Phosphor zum mindesten für die erregende oder die sekundäre Strahlung einigermaßen durchlässig ist; anderenfalls muß die Anordnung dahin abgeändert werden, daß Erregung und Beobachtung von derselben Seite („von vorne“) erfolgt. Das kann z. B. durch Verwendung zweier rotierender Spiegel geschehen, von denen der eine zur intermittierenden Belichtung des Phosphors dient, während der andere in den zwischenliegenden Zeitintervallen

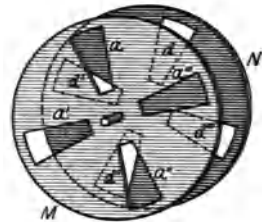


Abb. 2. Phosphoroskop nach E. BECQUEREL.

die Phosphoreszenzstrahlung ins Auge des Beobachters bzw. in das Objektiv der photographischen Kamera reflektiert. LENARD hat eine Apparatur angegeben, bei der eine bewegliche Blende, die periodisch den Phosphor für den Beobachter verdeckt, gleichzeitig die Schließung einer Funkenstrecke betätigt, deren Licht zur Phosphoreszenzerregung dient. Wesentlich weiter kommt man noch mit einer Versuchsanordnung von WAWILOW und LEWSCHIN, bei welcher der durch das Funkenlicht hervorgebrachte Fluoreszenzfleck in einem schnell rotierenden Spiegel betrachtet wird, wobei im Moment der Funkenauslösung durch geeignete Synchronisierungseinrichtungen der Spiegel immer in der selben Stellung sich befinden muß <sup>(623)</sup>. In einem von WOOD gelegentlich beschriebenen Phosphoroskop wird ein punktförmiges Bild der primären Lichtquelle auf die phosphoreszierende Substanz entworfen, die in größerer Fläche auf einer schnell rotierenden Scheibe befestigt ist: findet Nachleuchten statt, so wird der leuchtende Punkt in ein Band ausgezogen, dessen Länge in Verbindung mit der Umlaufgeschwindigkeit der Scheibe über die Leuchtdauer Aufschluß gibt; mit dieser Anordnung soll es gelingen, Nachleuchten von weniger als  $10^{-6}$  sec noch nachzuweisen <sup>(345)</sup>. Weitere Modifikationen des BECQUERELSchen Phosphoroskops sind von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden. In neuester Zeit ist zur Messung sehr kurzer Nachleuchtdauern der bekanntlich fast ganz trägheitsfreie elektrooptische Kerr-Effekt verwandt worden. Die erste auf diesem Prinzip beruhende Anordnung, bei der durch die aperiodische Entladung eines Kondensators ein schnell abklingendes elektrisches Feld zwischen den Platten einer mit Nitrobenzol gefüllten Kerr-Zelle erzeugt wird, wurde von WOOD angegeben <sup>(345, 415)</sup>; sie ist von GAVIOLA durch Verwendung hochfrequenter, ungedämpfter Schwingungen wesentlich verbessert worden <sup>(402, 403)</sup>. Die neueste von GAVIOLA beschriebene Apparatur läßt sich in ihrer Funktion wieder als eine Modifikation des BECQUERELSchen Phosphoroskops ansehen: die beiden aus je zwei gekreuzten NICOLSchen Prismen und einer Kerr-Zelle gebildeten Systeme ( $N_1Z_1N_2$  bzw.  $N_3Z_2N_4$  in Abb. 3) treten an die Stelle der beiden rotierenden Scheiben: sie sind für die von  $B$  kommende erregende Strahlung bzw. das von  $T$  ausgehende Fluoreszenzlicht nur in den Augenblicken durchlässig, an denen ein Feld an  $Z_1$  bzw.  $Z_2$  liegt; die zeitliche Verschiebung zwischen



den beiden Ereignissen, in Abb. 2 durch die Versetzung der Segmente auf der Drehachse erreicht, wird jetzt nur durch die Zeit hervorgerufen, die das Licht zur Zurücklegung der Strecke  $Z_1TZ_2$  braucht; ist diese so groß wie die halbe Schwingungsdauer des elektrischen Wechselfeldes, so tritt keine Aufhellung für den durch  $N_4$  blickenden Beobachter auf, außer wenn die Lichtemission von  $T$  eine Zeit  $\tau$  andauert, die nicht klein ist gegenüber der Periode des Feldes in den Kerr-Zellen. Quantitative Messungen von  $\tau$  werden dadurch

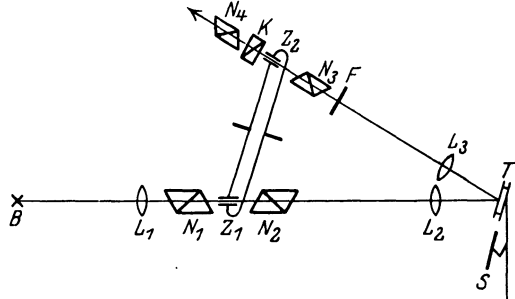


Abb. 3. Fluorometeranordnung nach GAVIOLA.

ermöglicht, daß man den Abstand  $Z_1TZ_2$  kürzer wählt als den eben angenommenen und dann den Grad der elliptischen Polarisation des Lichtes nach Durchgang durch  $Z_2$  mißt, einmal nach einem zeitlosen „Emissionsprozeß“ (Reflexion des Primärlichtes an einem Spiegel  $S$ , der mit  $T$  ausgetauscht wird), das andere Mal nach dem Fluoreszenzprozeß mit der zeitlichen Halbwertperiode  $\tau$ ; zur Messung der Elliptizität, die natürlich verschieden ausfallen muß je nach dem Moment, in dem das Licht (im Mittel) die Zelle  $Z_2$  durchsetzt, dient in Abb. 3 das Wollaston-Prisma  $K$ . Auf diese Weise lassen sich — bei einer elektrischen Schwingungszahl von  $5 \cdot 10^6$  ( $\lambda = 15,5$  m) im Kerr-Felde — mittlere Nachleuchtdauern  $\tau \sim 10^{-9}$  sec noch mit etwa 10% Genauigkeit feststellen.

Als Lichtquellen sind meist verwandt worden: die Sonne, der elektrische Bogen, Funkenentladungen oder Nernst- bzw. Metallfadenlampen, wobei teilweise der für die jeweiligen Versuche erwünschte Spektralbereich maßgebend war. Von besonderer Bedeutung wird jedoch die Auswahl der Lichtquelle, wenn es sich um Erregung von Resonanzstrahlung in Dämpfen von niedrigem Druck, also mit äußerst schmalen Absorptionslinien handelt: die Linien der Primärstrahlung müssen dann möglichst große Intensität in der Linienmitte aufweisen, jede Selbstumkehr muß vermieden

werden. Demgemäß scheiden Funkenentladungen in Luft oder Hochdrucklichtbogen als Strahlungsquellen vollständig aus. Am meisten verwandt wurden neben der Na-Flamme Vakuumbogen, deren Elektroden aus Hg, Cd, Na usw. bestehen, und die, wie zuerst von KERSCHBAUM angegeben wurde<sup>(100)</sup>, entweder ganz oder doch teilweise von außen derart gekühlt werden, daß der Dampfdruck im Entladungsraum nicht zu hoch ansteigt; zudem wird der Lichtbogen meist noch durch ein Magnetfeld dicht an eine Stelle der Rohrwandung angedrückt und so die bei Durchgang der Strahlung durch eine Schicht nicht leuchtenden Dampfes auftretende Selbstumkehr der Linien vermieden. Neuerdings kommen immer mehr Geisler-Entladungen in Röhren mit Edelgasfüllung in Verwendung, in die geringe Mengen des gewünschten Metalles eingeführt sind, und die bei entsprechender, evtl. durch die Entladung selbst aufrechterhaltener Temperatur, außerordentlich helle und scharfe Linien ohne jede Selbstumkehr ergeben<sup>(463)</sup>. Weiter verbessert worden sind diese Lampen noch durch eine Anordnung von CARIO und LOCHTE-HOLTGREVEN, bei der durch einen dauernd zirkulierenden Gegenstrom von Edelgas der heiße Metall Dampf verhindert wird, aus dem auf hoher Temperatur gehaltenen Entladungsraum (der unter diesen Umständen nicht capillar zu sein braucht) herauszudifundieren, wodurch gleichzeitig das nicht mit erhitzte Austrittsfenster für das Licht gegen Zersetzung oder metallische Niederschläge geschützt wird. Für Untersuchungen, bei denen es darauf ankommt, daß die Linienbreite in der erregenden Strahlung absolut konstant und definiert ist, muß man als Primärstrahler bereits eine „Resonanzlampe“ benutzen, d. h. ein hochevakuiertes Gefäß, das den Dampf des in Frage stehenden Metalls von bestimmter Temperatur enthält und in dem seinerseits mit Hilfe einer der eben beschriebenen Lichtquellen Resonanzstrahlung erregt wird<sup>(258)</sup>.

Zur spektralen Zerlegung sowohl des erregenden als des sekundär emittierten Lichtes dienen Lichtfilter oder Monochromatoren bzw. Spektrometer der auch sonst üblichen Art. Zur Trennung eng beisammen liegender Linien, insbesondere der *D*-Linien, ohne dabei den großen Intensitätsverlust infolge der sonst notwendigen Verwendung eines Spektralapparates mit engem Spalt in Kauf nehmen zu müssen, hat WOOD eine sehr geistreiche Methode angegeben, die auf der Dispersion der Doppelbrechung in einem einachsigen

Krystall von entsprechender Dicke beruht: die Polarisations-ebene der einen Linie wird um  $90^\circ$  mehr gedreht als die der anderen, und daher wird sie zwischen gekreuzten Nicols ausgelöscht (<sup>273</sup>).

Häufig, vor allem wenn die lumineszierende Substanz das erregende Licht in hohem Grade diffus zerstreut, ist es vorteilhaft, mit komplementären Farbfiltern zu arbeiten, von denen das erste, in den Weg der Primärstrahlung eingeschaltet, nur die zur Erregung notwendigen Wellenlängen hindurchläßt; das zweite Filter ist umgekehrt nur für die Sekundärstrahlung durchsichtig, während es die zerstreute Primärstrahlung absorbiert: es befindet sich unmittelbar vor dem Auge des Beobachters. Dieser Kunstgriff wurde schon von STOKES angegeben; er ist natürlich nur dann anwendbar, wenn die beiden Wellenlängengebiete der Erregung bzw. Emission spektral hinreichend getrennt sind. Dann aber gestattet er auch, Fluorescenz während der Erregung in der Richtung des Primärstrahls zu untersuchen, was häufig bequem und in manchen Fällen von besonderem Interesse ist. Wird zur Erregung ausschließlich ultraviolettes Licht verwandt, so kann man das zweite Filter weglassen; ein geeignetes Ultraviolettfiter hat WOOD in einem Nickeloxyd enthaltenden Glas gefunden: es ist für das ganze sichtbare Spektralgebiet so gut wie vollständig undurchlässig, absorbiert dagegen zwischen 4000 und 3000 Å verhältnismäßig wenig; das Maximum der Durchlässigkeit liegt bei etwa 3500 Å. Durch ein solches Filter hindurchgegangenes Licht wird häufig als „Filterultraviolett“ bezeichnet.

Um genauere Angaben über die Wirksamkeit der verschiedenen Lichtarten bei der Hervorrufung der einzelnen Teile des Fluoreszenzspektrums (über die sog. „Erregungsverteilung“) machen zu können, muß an Stelle der gekreuzten Filter die Methode der gekreuzten Spektren verwandt werden, die auch bereits von STOKES stammt: ein reelles Spektrum der erregenden Lichtquelle wird auf die lumineszierende Fläche entworfen; an den Stellen des Primärspektrums, die erregend wirken, tritt dann die Lumineszenz-emission hervor, die ihrerseits durch ein Spektrometer zerlegt werden kann. Besonders nützlich erweist sich diese Methode bei der Untersuchung langsam abklingender Phosphore, die nach Abblenden des primären Spektrums nur an den „Dauererregungsstellen“ weiterleuchten; doch ist sie auch bei der Beobachtung

der Resonanzstrahlung von Dämpfen von TERENIN mit gutem Erfolg angewandt worden.

Die Momentanintensität der Fluoreszenzstrahlung wird je nach der Wellenlänge mit Hilfe von Spektralphotometern, durch photographische Registrierung oder mit lichtelektrischen Zellen gemessen, Sehr großen Vorteil bietet die letztgenannte, zu diesem Zweck zuerst von LENARD angewandte Methode, wenn die Gesamtintensität („Lichtsumme“) der von einem Phosphor ausgestrahlten Energie nach seiner Erregung bestimmt werden soll: sie ist proportional der totalen, während dieser Zeit durch die Photozelle hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge; um die Beobachtung im absoluten Maß auswerten zu können, muß die Photozelle ihrerseits mit Hilfe einer Lichtquelle von bekannter Intensitätsverteilung (Hefnerlampe) geeicht werden.

Gase und Dämpfe werden im allgemeinen zur Untersuchung in sorgfältig gereinigte und hochevakuierte Glas- oder Quarzgefäße eingeführt; müssen Metalldämpfe stark erhitzt werden, wobei sie häufig das Glas angreifen, so kann man unter Umständen Metalltröge mit aufgekitteten und lokal gekühlten Fenstern verwenden; das verbietet sich aber, sobald es sich um wirklich exakte Messungen handelt, teils wegen der unbestimmten Dampfdichte in einem Raum variabler Temperatur, teils wegen der unvermeidlich von den heißen Metallwänden abgegebenen Verunreinigungen. Ein Sonderfall einer solchen Anordnung ist der, daß man den Metalldampf aus dem Erhitzungsraum in Form eines DUNOYERSchen Molekülstrahls in den hochevakuierten und kühl gehaltenen Beobachtungsraum übertreten läßt (s. Abb. 18 auf S. 84); dies hat sich bei der Beobachtung der Resonanzstrahlung des Li bewährt, dessen Dampf bei hoher Temperatur noch mehr wohl als alle anderen die meisten Materialien in kürzester Zeit zerstört.

Flüssigkeiten werden in mit planen Fenstern versehenen Trögen untersucht, feste Körper häufig als Pulver flächenartig auf einer ebenen Unterlage ausgebreitet; da chemische Reaktionen lumineszenzfähiger Substanzen mit angrenzenden Gasen unter Einwirkung des Lichtes nicht selten sind, empfiehlt es sich unter Umständen, um damit zusammenhängende Komplikationen auszuschließen, auch derartige Beobachtungen im Hochvakuum durchzuführen.

## Zweites Kapitel.

**Resonanzstrahlung.****§ 1. Nomenklatur der Serienlinien.**

Zur vollständigen Darstellung der Linienspektren einatomiger Dämpfe, wie sie heute bekannt sind und auch in Fluoreszenzprozessen beobachtet werden, reicht die erste einfache Auffassung der BOHR'schen Theorie, nach der die verschiedenen möglichen Zustände eines Atoms und die ihnen entsprechenden Energierterme allein durch die Größe des Radius der kreisförmig gedachten Elektronenbahn und somit durch eine einzige Quantenzahl  $n$  festgelegt werden, bei weitem nicht aus. Bei der weiteren Durchbildung der Theorie ist auch die große Anschaulichkeit des räumlich wohl definierten Atommodells immer mehr verlorengegangen, und so begnügen wir uns hier mit der Feststellung, daß die stationären Zustände eines Atomes im allgemeinen durch vier verschiedene Quantenzahlen definiert sind, die als „Hauptquantenzahl“  $n$ , „Nebenquantenzahl“  $l^1$ , innere Quantenzahl  $j$  und magnetische Quantenzahl  $m$  unterschieden werden<sup>2</sup>. Der Hauptanteil der dem Zustande entsprechenden Energie (die Höhe seines Energieniveaus) wird dabei nach wie vor durch die Größe von  $n$  bestimmt; dadurch, daß  $l$ ,  $j$  oder  $m$  differenzierte Werte annehmen, wird das durch  $n$  gegebene Niveau in Teilniveaus aufgespalten, und demgemäß zerfallen auch die durch bestimmte Übergänge der Hauptquantenzahl verursachten Linien in verschiedene Komponenten. Die Aufspaltung der Terme infolge ungleicher Werte der magnetischen Quantenzahl tritt zwar erst bei Anwesenheit magnetischer oder elektrischer Felder (Zeeman- oder Starkeffekt) in die Erscheinung, doch ist sie auch in Abwesenheit solcher Felder

<sup>1</sup>  $l$  unterscheidet sich von der SOMMERFELDSchen azimutalen Quantenzahl  $k$  durch die Beziehung  $l = k - 1$ .

<sup>2</sup> Das folgende soll weiter nichts geben als eine rein formale Zusammenstellung der im weiteren unvermeidlichen Bezeichnungen und Begriffe; wegen aller theoretischen Ausführungen über die Bedeutung dieser Bezeichnungen muß auf andere Darstellungen verwiesen werden, insbesondere auf das in der gleichen Sammlung erschienene HUNDSche Buch „Linienspektren und periodisches System der Elemente“.

für das Verhalten des Atoms von Bedeutung, indem sie in enger Beziehung zu der maximalen Multiplizität der Terme selbst steht, d. h. der Anzahl  $r$  von Teilniveaus, in welche ein Energieniveau mit gegebenem  $n$  dadurch zerfallen kann, daß die innere Quantenzahl  $j$  verschiedene Werte annimmt, also etwa für  $r = 3$  in drei Niveaus (Triplet) usw.

Die einzelnen Terme werden im allgemeinen dargestellt durch Symbole der Form:  $n^r S_j$ ,  $n^r P_j$  usw., wo  $n$ ,  $j$  und  $r$  die oben angegebene Bedeutung haben, während statt der Quantenzahl  $l$  die folgenden Bezeichnungen eingeführt sind:

$$\begin{array}{cccc}
 l = 0 & 1 & 2 & 3 \\
 S & P & D & F
 \end{array}$$

Man spricht demgemäß von  $^1S$ -Termen (Singulett- $S$ -Termen),  $^3P$ -Termen (Triplet- $P$ -Termen) u. s. f.; zu einem Singulettterm gehört nur ein möglicher Wert von  $j$ , zu einem Dublett deren zwei usw.;  $j$  ist für ungerade Werte von  $r$  (Singulett, Triplett usw.) immer ganzzahlig ( $j = 0, 1, 2, 3 \dots$ ), für gerade Werte von  $r$  (Dubletts, Quartetts usw.) dagegen immer halbzahlig ( $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \dots$ ). Die  $S$ -Terme sind immer einfach, auch wenn sie zu einem Dublett- oder Triplettssystem gehören<sup>1</sup> (etwa nur  $^2S_{\frac{1}{2}}$  oder nur  $^3S_1$ ). Endlich ist die Hauptquantenzahl  $n$  immer  $> l$ , so daß also nur die  $S$ -Termsolgen mit  $n = 1$ , die  $P$ -Termsolgen mit  $n = 2$ , die  $D$ -Termsolgen mit  $n = 3$  beginnen.

Die einwertigen Elemente der 1. Vertikalkolonne im periodischen System haben nur Dublettsysteme ( $s = \frac{1}{2}$ ), die zweiwertigen Elemente der 2. Kolonne haben Singulett- und Triplettterme ( $s = 0$  oder  $s = 1$ ), die Elemente der 3. Kolonne Dublett- und Quartettsysteme ( $s = \frac{1}{2}$ ,  $s = \frac{3}{2}$ ) usw.

Jeder Term bedeutet einen anderen möglichen Zustand des Atoms mit anderem Energieinhalt, der Übergang aus einem dieser Zustände in den anderen erfolgt unter Aufnahme bzw. Abgabe von Energie, also, wenn andere Arten der Energieübertragung nicht vorhanden sind, unter Absorption oder Emission

<sup>1</sup> Das ergibt sich als Sonderfall der allgemeinen Regel, nach der immer  $|s - l| \leq j \leq |s + l|$ , wo  $s$  in einem Singulettssystem = 0, in einem Dublettsystem =  $\frac{1}{2}$ , in einem Triplettssystem = 1 usw., wenn man noch berücksichtigt, daß für die  $S$ -Terme  $l = 0$  ist;  $s$  steht zur Termmultiplizität  $r$  in der Beziehung  $r = 2s + 1$ .

von Strahlung, deren Frequenz wieder durch die BOHRsche Gleichung:  $h\nu = W_a - W_b$  bedingt ist. Eine bestimmte Spektrallinie ist also definiert durch eine Termdifferenz der Art  $1^1S_0 - 2^3P_1$  usw. Zur Veranschaulichung solcher Übergänge sind im folgenden vielfach graphische Schemata gebraucht, in denen die einzelnen Energieniveaus als horizontale Linien eingezeichnet sind, deren vertikaler Abstand die dem betreffenden Übergang entsprechende Energie mißt; und zwar sind in einfacheren Fällen die Niveaulinien in der von SOMMERFELD eingeführten Art alle ganz durchgezogen, während, wenn es sich um kompliziertere Schemata handelt, nach GROTRIANs Vorgang jeder Termserie eine getrennte Vertikalkolonnie zugewiesen ist.

Um aus dem Termschema die wirklich vorkommenden Spektrallinien ableiten zu können, ist noch die Kenntnis der sogenannten Auswahlregeln nötig; es sind nämlich nicht alle an sich angebbaren Übergänge zwischen zwei verschiedenen Niveaus unter Strahlung wirklich möglich, nicht jeder Term kombiniert mit jedem anderen. „Erlaubt“ sind vielmehr nur Übergänge, bei denen:

$$\Delta n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots;$$

und gleichzeitig

$$\Delta l = \pm 1, \quad \text{und} \quad \Delta j = 0 \quad \text{oder} \quad \pm 1^1.$$

Nur für  $j = 0$  ist auch der Übergang  $\Delta j = 0$  verboten, also einzig  $\Delta j = +1$  möglich, was wegen der daraus resultierenden „Metastabilität“ des Zustandes  $2^3P_0$  des Hg und der ihm analogen Elemente für das folgende von besonderer Wichtigkeit ist: es gibt keinen Weg auf dem ein Hg-Atom, wenn es einmal in den Zustand  $2^3P_0$  gelangt ist, diesen spontan (unter Strahlung) wieder verlassen kann.

Die Bedingung  $\Delta l = \pm 1$  besagt, daß Übergänge nur möglich sind von  $S$  nach  $P$ , von  $P$  nach  $S$  oder  $D$ , von  $D$  nach  $P$  oder  $F$  (allgemein in einem Grotrian-Diagramm, wenn man von der weiteren Differenzierung durch die innere Quantenzahl  $j$  absieht: Übergänge von einer Vertikalkolonnie in eine benachbarte Vertikalkolonnie, vgl. z. B. Abb. 9, S. 26).

<sup>1</sup> Wegen der Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl  $m$  siehe später S. 94.

Eine „Serie“ entsteht, indem man einen konstanten Anfangsterm (ein festgehaltenes Grundniveau) sukzessive mit Termen kombiniert, die bei immer demselben  $l$  (gleiche Vertikalkolonne im Grotrian-Diagramm) wachsende Hauptquantenzahlen  $n$  besitzen, also etwa  $1S - 2P$ ,  $1S - 3P$ ,  $1S - 4P \dots$ ; ein Multiplett entsteht, wenn unter Festhalten aller übrigen Quantenzahlen im Anfangs- und im Endterm nur die  $j$ -Werte variierten, etwa ein Dublett:  $1^2S_1 - 2^2P_1$  und  $1^2S_1 - 2^2P_2$ .

„Interkombinationslinien“, entsprechend dem Übergang von einem Niveau etwa eines Singulettsystems in das eines Triplett-systems (wie in dem oben gewählten Beispiel  $1^1S_0 - 2^3P_1$ ), sind „erlaubt“, aber in der Regel wenig wahrscheinlich, d. h. sie besitzen meist kleinere Intensität als Linien, deren Anfangs- und Endterme die gleiche Multiplizität  $r$  besitzen.

Berücksichtigt man die durch die viererlei Quantenzahlen vorgegebene Mannigfaltigkeit der möglichen Atomzustände, so gilt im übrigen auch jetzt noch für den Prozeß der Resonanzstrahlung das in der Einleitung für den einfachsten Fall ausgeführte Schema. Von Bedeutung ist dabei, daß zum mindesten bei nicht sehr hohen Temperaturen die Atome sich fast ausnahmslos im untersten (energieärmsten) als in ihrem Normalzustand befinden, und daß folglich nur solche Linien absorbiert werden, durch deren Absorption die Atome von diesem Energieniveau nach einem höheren überführt werden. Wird eine solche Linie in den Dampf eingestrahlt, so werden in der Fluorescenzemission alle jene Linien zu erwarten sein, die erlaubten Übergängen aus dem erregten Zustand nach irgendwelchen tiefer gelegenen Energieniveaus entsprechen, und zwar dadurch, daß manche Atome den einen, andere einen anderen unter diesen Übergängen erleiden: die relative Intensität der einzelnen Linien im Emissionsspektrum wird durch die relative Wahrscheinlichkeit der einzelnen möglichen Übergänge aus dem erregten Zustand nach den verschiedenen unteren Energieniveaus bestimmt.

## § 2. Die Resonanzlinien.

Das Auftreten reiner Resonanzstrahlung, die nach der in der Einleitung gegebenen Definition in der ausschließlichen Remission des primär eingestrahnten monochromatischen Lichtes



besteht, ist von zwei Bedingungen abhängig. Einerseits muß der Prozeß vom Moment der Absorption bis zur vollendeten Emission ungestört verlaufen, so daß dem erregten System die aufgenommene Energie weder ganz noch teilweise auf anderem Wege entzogen wird als durch spontane Ausstrahlung: Der Dampfdruck der absorbierenden Atomart sowohl als eventueller fremder Zumischungen muß so niedrig sein, daß die mittleren Stoßzeiten groß sind gegenüber der mittleren natürlichen Lebensdauer des erregten Zustandes. Andererseits darf aus diesem kein anderer strahlender Übergang möglich sein, als der in den unerregten Normalzustand des Atoms; der letztere muß somit einfach sein, was für alle Elemente erfüllt ist, deren Leuchtelektron unerregt eine 1-*S*-Bahn beschreibt, wie bei den Alkalien oder den Metallen der zweiten Vertikalreihe im periodischen System. Hingegen ist es nicht notwendig, daß die dem erregten und unerregten Zustände entsprechenden Energieniveaus einander unmittelbar benachbart seien, sofern nur spontane Übergänge des Leuchtelektrons aus der erregten Bahn auf die etwa zwischenliegenden Niveaus durch die Auswahlregeln verboten sind. Derartige erregte Zustände sind bei den erwähnten Elementgruppen durch die Termsymbole  $2^2P_{\frac{1}{2}}$  und  $2^2P_{\frac{3}{2}}$  bzw.  $2^1P_1$  und  $2^3P_1$  charakterisiert, indem ja Übergänge  $2^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow 2^2P_{\frac{1}{2}}$  oder  $1P_1 \rightarrow 3P_1$  „verboten“ sind (vgl. Abb. 8 S. 24 und 9 S. 26). Man sieht hieraus, daß eine Atomart sehr wohl mehrere echte Resonanzlinien besitzen kann (und tatsächlich auch immer besitzt), wenn diese nur erregten Niveaus entsprechen, die untereinander nicht kombinieren.

Das gilt z. B. für die beiden *D*-Linien des Na, von denen bei niedrigem Druck nur die eine in der Resonanzstrahlung auftritt, wenn das erregende Primärlicht nur sie enthält, wie das von WOOD mit der in der Einleitung beschriebenen Versuchsanordnung nachgewiesen worden ist (273). Von den anderen Alkalimetallen ist nur das Li gelegentlich auf seine Resonanzstrahlung untersucht worden, jedoch ohne Trennung der beiden, hier ja sehr viel enger benachbarten Dublett Komponenten (der Abstand beträgt nur etwa  $\frac{1}{4}$  Å) (354). Dagegen lassen sich am Hg wieder zwei Resonanzlinien beobachten:  $\lambda = 2536,7$  Å ( $1^1S_0 - 2^3P_1$ ) und  $\lambda = 1849$  Å ( $1^1S_0 - 2^1P_1$ ), die zweite allerdings mit großer Schwierigkeit, da sie in das intensive Absorptionsgebiet des Sauerstoffs fällt und daher nur bei Ausschluß der atmosphä-

rischen Luft aus dem Strahlengang erhalten wird<sup>(564)</sup>. Ganz analog diesen Linien des Hg sind die beiden Resonanzlinien des Cd:  $\lambda = 3261$  und  $2289 \text{ \AA}$ <sup>(537, 593)</sup> und des Zn:  $\lambda = 3076$  und  $2139 \text{ \AA}$ <sup>(535)</sup>. Hiermit sind bereits alle Fälle wirklich experimentell festgestellter Resonanzstrahlung aufgezählt; es besteht aber wohl nicht der geringste Zweifel, daß alle anderen Elemente, bei denen die obengenannten Bedingungen erfüllt sind, sich genau ebenso verhalten.

### § 3. Direkte Erregung anderer als der eingestrahnten Linien.

Atome, deren unterster Quantenzustand in zwei oder mehr benachbarte Energieniveaus zerfällt, besitzen keine Resonanzlinien im strengen Sinne des Wortes. Als einfachstes Beispiel kann das Thallium dienen: sein energieärmster Zustand ist durch eine  $2^2P_{\frac{3}{2}}$ -Bahn für das Leuchtelektron charakterisiert; die von ihr ausgehenden ersten (d. h. langwelligsten) Absorptionslinien ( $3776$  und  $2768 \text{ \AA}$ ) heben das Elektron auf die Niveaus  $2^2S_{\frac{3}{2}}$  und  $3^2D_{\frac{3}{2}}$ , die zwar untereinander nicht kombinieren, von denen aus es jedoch nicht nur nach  $2^2P_{\frac{3}{2}}$ , sondern ebensowohl nach  $2^2P_{\frac{1}{2}}$

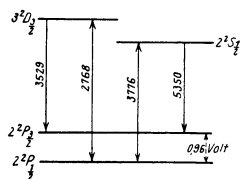


Abb. 4. Absorption und Fluoreszenz des Tl-Dampfes.

zurückfallen kann (Abb. 4): demnach treten in der Emission auch noch die Linien  $5350$  bzw.  $3529$  hinzu<sup>(593)</sup>. Bei hohen Temperaturen befindet sich ein Teil der Atome im Wärmegleichgewicht bereits im  $2^2P_{\frac{1}{2}}$ -Zustande; ihre relative Konzentration ist allerdings in Anbetracht der großen Energiedifferenz von  $0,96$  Volt zwischen  $2^2P_{\frac{3}{2}}$  und  $2^2P_{\frac{1}{2}}$  nur sehr gering (bei  $800^\circ$  von der Größenordnung  $10^{-4}$ ), gleichwohl kann dann auch bei Einstrahlung der grünen Linie die Fluoreszenzemission von  $5350$  und  $3776$  nachgewiesen werden<sup>1</sup>, während sie bei tieferen Temperaturen, wie TEREIN gezeigt hat, ganz unwirksam bleibt und die gesamte Erregung ausschließlich den von  $2^2P_{\frac{3}{2}}$  ausgehenden Linien zuzuschreiben ist.

<sup>1</sup> Nach nicht veröffentlichten Versuchen von W. ORTHMANN und P. PRINGSHEIM.

Analoge Resultate wie am Tl erhielt TEREIN am Pb, Bi und Sb, deren Serienschema noch nicht ganz analysiert ist und durch diese Fluoreszenzbeobachtungen etwas weiter geklärt werden konnte; es gelingt dies dadurch, daß man einerseits feststellt, durch Einstrahlung welcher Linien des betreffenden Elements überhaupt Lumineszenz hervorgerufen wird, die also als Absorptionslinien der unerregten Atome erkannt werden; und daß man andererseits untersucht, welche Linien bei Erregung mit ein und derselben Primärlinie gleichzeitig in der Emission auftreten und somit von dem nämlichen Erregungszustand aus emittiert werden. Die beiden Bestimmungen lassen sich gleich-

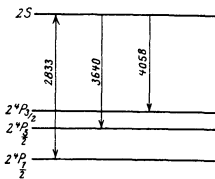


Abb. 5. Absorption und Fluoreszenz des Pb-Dampfes.

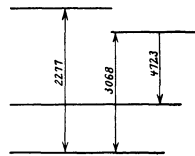


Abb. 6. Absorption und Fluoreszenz des Bi-Dampfes.

zeitig ausführen unter Verwendung der Methode „der gekreuzten Spektren“: die Strahlung des erregenden Bogens wird durch einen Monochromator mit horizontalem Spalt in eine Anzahl monochromatischer Lichtbündel zerlegt, die senkrecht übereinander liegend in das Fluoreszenzgefäß hinein projiziert werden; das von jedem dieser senkrecht übereinander liegenden Strahlen erregte Fluoreszenzlicht wird auf den vertikalen Spalt eines zweiten Spektralapparates abgebildet, so daß man nun in diesem eine Reihe übereinander liegender Spektren gewinnt, von denen jedes nur die Linien enthält, die von einer gegebenen Primärlinie hervorgerufen worden sind. Die so von TEREIN sichergestellten Absorptions- und Emissionslinien lassen sich aus Abb. 5—7 ohne weitere Erklärung ablesen.

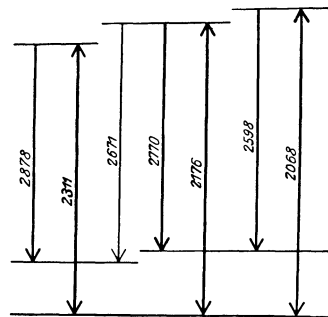


Abb. 7. Absorption und Fluoreszenz des Sb-Dampfes.

Dient zur Erregung der Luminescenz nicht wie in den bisher besprochenen Fällen die erste Linie einer Absorptionsserie, sondern eine Linie mit höherer Ordnungsnummer, so befinden sich zwischen dem so erreichten Erregungszustand und dem Normal-

zustand (gleichviel ob dieser einfach oder mehrfach ist) immer eine Anzahl energetischer Zwischenniveaus von der Art, daß das Leuchtelektron nicht mehr auf dem Erregungswege in die stabilste Bahn zurückkehren muß: es kann den Weg dorthin nunmehr in mehreren Etappen zurücklegen, und so können neben der eingestrahelten Linie in der Emission eine Anzahl anderer Linien auftreten. Daß dieses Phänomen mit Sicherheit überhaupt noch nicht vollständig beobachtet worden ist, beruht darauf, daß die höheren Absorptionslinien der meisten Elemente ziemlich weit im Ultraviolett liegen, während umgekehrt ein Teil der zu erwartenden Kombinationslinien dem ultraroten Spektralgebiet angehört. Der erste Fall, der von BOHR so erklärt worden ist, war die von STRUTT untersuchte Fluorescenz des Na-Dampfes, die durch Einstrahlung des 2. Hauptseriendoublets (3303,7

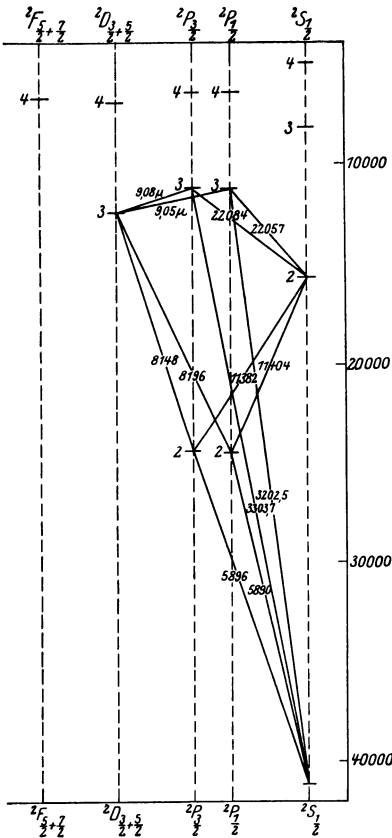


Abb. 8. Serienschema des Na-Bogenspektrums.

und 3302,5 Å) erregt wird: dabei findet man, wenn alles D-Licht aus der Primärstrahlung sorgfältig ausgefiltert ist, in der vom Dampf emittierten Strahlung immer die D-Linien (227, 228). Damit dies möglich sei, müssen Atome aus den durch die Absorption des 2. Hauptseriendoublets erreichten Zuständen  $3^2P_{3/2}$  und  $3^2P_{1/2}$  in die Zustände  $2^2P_{3/2}$  und  $2^2P_{1/2}$  überführt werden (Abb. 8), aus denen

dann die *D*-Linienemission erfolgt. Ein solcher direkter Übergang ist durch das Auswahlprinzip verboten, doch kann er auf Umwegen vor sich gehen, nämlich, wie in der Abbildung durch ausgezogene Linien angedeutet, über die Zwischenniveaus  $2^2S_{\frac{1}{2}}$  und  $3^2D_{\frac{3}{2}}$ ; die dabei auftretenden, gleichfalls aus der Abbildung ersichtlichen, ultraroten Linien können der Beobachtung entgangen sein. Es ist aber, wie später gezeigt werden soll, wahrscheinlich, daß wenigstens zu einem großen Teil diese „verbotenen“ Übergänge sich auf einem ganz anderen Wege vollziehen, nämlich infolge von Stößen 2. Art. Beide Deutungsmöglichkeiten erklären die von STRUTT beobachtete Tatsache, daß, wenn das erregende Licht nur eine Komponente des ultravioletten Na-Dubletts enthält (durch Verwendung einer Zn-Linie die gerade mit der Linie 3303,7 koinzidiert), in der Fluoreszenz doch beide *D*-Linien vorhanden sind.

Während beim Hg die höheren Linien der Hauptserie in dem der Beobachtung verhältnismäßig schwer zugänglichen Gebiet des Schuhmann-Ultravioletts liegen und daher Fluoreszenzerregung durch sie noch nie untersucht worden ist, konnten bei Thallium außer den bereits erwähnten noch eine ganze Reihe höherer Serienlinien in der sekundären Emission wiedergefunden werden, wenn der Dampf mit dem Licht einer Thalliumlampe bestrahlt wurde; die betreffenden Linien mit den zugehörigen Termsymbolen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Da jedoch

Tabelle 1. Fluoreszenzemission des Thalliumdampfes.

Wellenlänge in Å	5350	3776	3529	3519	3230
Termsymbol	$2^2P_{\frac{3}{2}} - 2^2S_{\frac{1}{2}}$	$2^2P_{\frac{3}{2}} - 2^2S_{\frac{1}{2}}$	$2^2P_{\frac{3}{2}} - 3D_{\frac{3}{2}}$	$2^2P_{\frac{3}{2}} - 3D_{\frac{3}{2}}$	$2^2P_{\frac{3}{2}} - 3S_{\frac{1}{2}}$

Wellenlänge in Å	2922	2918	2768	2580	2380
Termsymbol	$2^2P_{\frac{3}{2}} - 4D_{\frac{3}{2}}$	$2^2P_{\frac{3}{2}} - 4D_{\frac{3}{2}}$	$2^2P_{\frac{3}{2}} - 3D_{\frac{3}{2}}$	$2^2P_{\frac{3}{2}} - 3S_{\frac{1}{2}}$	$2^2P_{\frac{3}{2}} - 4D_{\frac{3}{2}}$

die Aufnahmen ohne spektrale Zerlegung der Primärstrahlung erhalten wurden, läßt sich nicht erkennen, wie weit die einzelnen Linien durch die gleiche Wellenlänge oder eine andere Linie unter stufenweiser Emission hervorgerufen worden sind: Eindeutig in diesem Sinne zu erklärende, weil in Absorption bei der Beob-

achtungstemperatur fehlende Kombinationslinien (wie etwa  $3P - 4D$ ) liegen wieder zu weit im Ultrarot und wurden auf den Photogrammen nicht registriert<sup>1</sup>.

### § 4. Stufenweise Anregung.

Ist ein Atom auf irgendwelche Weise — durch Einstrahlung einer Resonanzlinie etwa oder durch Elektronenstoß — in einen

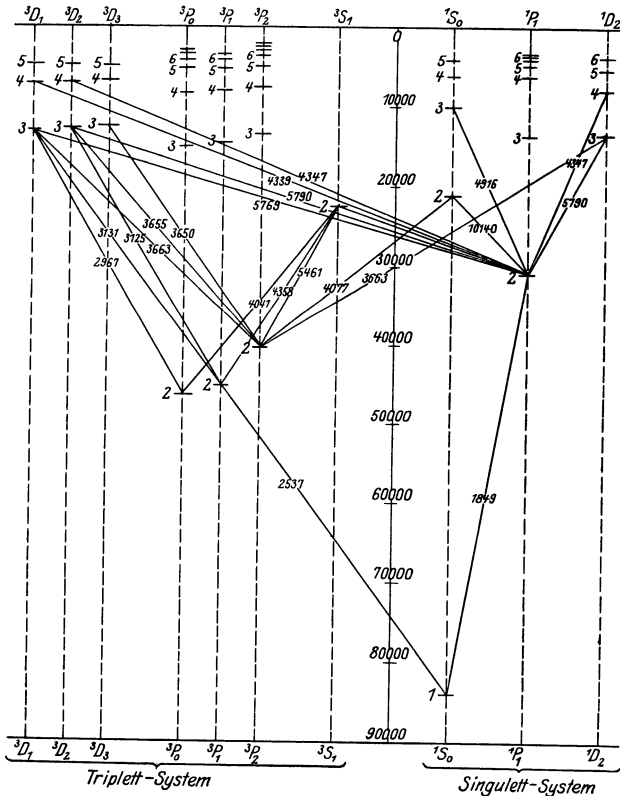


Abb. 9. Serienschema des Hg-Bogenspektrums.

erregten Zustand versetzt, so kann es aus diesem heraus, ehe es spontan unter Strahlung in den Normalzustand zurückfällt, die Linien anderer Serien absorbieren, die nicht im normalen Ab-

<sup>1</sup> Vgl. Anm. 1 S. 22.

sorptionsspektrum vorkommen, und aus den so erreichten höheren Erregungsstufen eine große Anzahl weiterer „sekundärer“ Linien als Fluoreszenz emittieren; dieser Prozeß kann sich sogar mehrfach wiederholen, d. h. die bei der Emission der sekundären Linien erreichten Endniveaus können wiederum zum Ausgangspunkt von Absorptionsakten dienen, die abermals zur Emission neuer „tertiärer“ Fluoreszenzlinien führen. Tertiäre Prozesse werden freilich in der Regel nur kleine Intensität besitzen, es sei denn, daß die sekundäre Emission das Atom in einen metastabilen Zustand bringt, d. h. einen Zustand, aus dem heraus infolge der Auswahlregeln keine spontanen Übergänge in energieärmere Zustände möglich sind — wie z. B. beim Hg die Niveaus  $2^3P_0$  und  $2^3P_2$  (vgl. Abb. 9). Stufenweise Anregung von Dämpfen durch Lichteinstrahlung ist zuerst von FÜCHTBAUER am Hg aufgefunden, dann von WOOD mit verbesserter Versuchsanordnung (Abb. 10) eingehend untersucht worden (<sup>567</sup>, <sup>629</sup>, <sup>631</sup>). WOOD ging dabei derart vor, daß er den in einem Quarzrohr *R* enthaltenen Hg-Dampf durch eine gekühlte Quecksilberbogenlampe *I* zur Resonanz erregte und den so erregten Dampf der Strahlung einer anderen Quecksilberbogenlampe *II* aussetzte, die nicht gekühlt war und infolge starker Selbstumkehr der Linie 2536,7 für sich allein keine Resonanzstrahlung hervor-

zurufen vermochte. Die Lampe *II* hatte — wie dies schon FÜCHTBAUER gezeigt — auch sonst keinerlei Wirkung, wenn nicht gleichzeitig durch die Strahlung der Lampe *I* ein Teil der Hg-Atome in den  $2^3P_1$ -Zustand versetzt wurde. Wurde dagegen die Gesamtstrahlung der Lampe *I* zur Erregung verwandt, so konnten alle in Abb. 9 voll ausgezogenen Übergänge in der Reemission nachgewiesen werden. Durch Zwischenschaltung geeigneter Filter (*F*<sub>1</sub> und *F*<sub>2</sub> in Abb. 10) zwischen das Resonanzgefäß und die beiden Hg-Lampen konnten die gleichzeitig zur Wirksamkeit kommenden Linien vielfach variiert werden, und es zeigte sich stets,

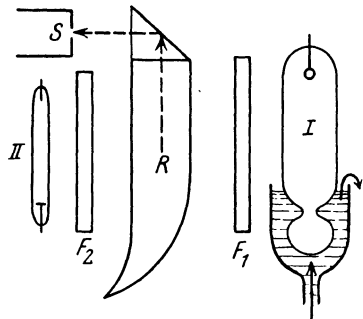


Abb. 10. Gekühlte (*I*) und ungekühlte (*II*) Hg-Lampe. *R* Resonanzgefäß, *S* Spektrographenspalt, *F*<sub>1</sub> und *F*<sub>2</sub> Strahlenfilter. Resonanzbestrahlung, Kühlwasser. Anordnung zur stufenweisen Anregung der Hg-Fluoreszenz.

Die gleichzeitige Wirkung der beiden Hg-Lampen konnte durch die gleichzeitige zur Wirksamkeit kommenden Linien vielfach variiert werden, und es zeigte sich stets,

daß, sobald die Resonanzlinie im Primärlicht enthalten war, in der Reemission all die Linien auftraten, die man nach den oben angegebenen Überlegungen erwarten mußte. Die relative Helligkeit der einzelnen Linien, die gleichzeitig im Emissionsspektrum beobachtet werden, ist dabei in hohem Grade abhängig von der Natur der Linien, die durch die verwandten Filterkombinationen durchgelassen werden. Als Beispiel diene das Triplett  $3\ ^3D_j \rightarrow 2\ ^3P_2$  ( $j = 1, 2, 3$ ) mit den Wellenlängen 3663 — 3655 — 3650 Å. Damit sekundäre Fluoreszenz von einigermaßen beträchtlicher Stärke überhaupt hervorgerufen wird, muß die erregende Strahlung neben der Resonanzlinie 2537 Å zum mindesten das Dublett 3131—3125 Å oder die Linie 4358 enthalten, da die anderen, auf dem Niveau  $2\ ^3P_1$  beginnenden Übergänge zu höheren Serienlinien gehören und daher an sich geringere Intensität besitzen. Ist durch geeignete Filter alles Licht mit Wellenlängen größer als 4000 Å aus dem erregenden Strahl ausgeblendet, so werden durch Absorption des erwähnten Dubletts die Zustände  $3\ ^3D_1$  und  $3\ ^3D_2$  erreicht, von denen aus die Triplettlinien 3663 und 3655 Å emittiert werden können. Erst durch diesen Emissionsakt gelangt das Atom auf das metastabile Niveau  $2\ ^3P_2$  und ist nun imstande, durch einen tertiären Prozeß alle drei Triplettlinien aus der erregenden Strahlung zu absorbieren und schließlich wieder zu reemittieren; da aber dieser tertiäre Prozeß sehr viel unwahrscheinlicher ist als der sekundäre, und da überdies das zu seiner Einleitung notwendige Anfangsstadium erst durch sekundäre Emission der zwei Triplettlinien hergestellt werden kann, folgt, daß die dritte Triplettlinie 2650 jenen gegenüber verschwindend kleine Intensität besitzen wird. Ist dagegen umgekehrt im erregenden Licht nicht das erwähnte Dublett, sondern die Linie 4358 vorhanden, so kann das Triplett überhaupt nur als tertiäre Fluoreszenz auftreten, nämlich erst, nachdem das Atom unter Aussendung der Linie 5461 aus dem Zustand  $2\ ^3S_1$  in den Zustand  $2\ ^3P_2$  überführt worden ist; von hier ist es fähig, die drei Triplettlinien zu absorbieren und so nach den Niveaus  $3\ ^3D_1$ ,  $3\ ^3D_2$  und  $3\ ^3D_3$  zu gelangen. Während jedoch aus dem letzteren infolge der Auswahlregeln lediglich die Rückkehr nach  $2\ ^3P_2$  unter Reemission der Linie 3650 Å erlaubt ist, stehen ihm von den beiden anderen Niveaus aus auch andere Übergangsmöglichkeiten offen, und so wird nun umgekehrt die Linie 3650 in dem Triplett am kräftigsten erscheinen; dieser Effekt



wird noch dadurch verstärkt, daß auch schon in der Strahlung der Bogenlampe die nämliche Linie die höchste Intensität besitzt. Die hier gezogenen Schlüsse ebenso wie eine Reihe anderer analoger Folgerungen aus den Auswahlregeln sind durch die WOODschen Aufnahmen vollkommen bestätigt. Unter den von  $3\ ^3D_1$  aus möglichen Übergängen befindet sich auch die „Kombinationslinie“  $5769\ \text{Å}$ , deren Auftreten, wenn schon mit geringer Intensität, WOOD gleichfalls feststellen konnte. Ebenso sind von TEREININ<sup>(593)</sup>, der nach ähnlichen Methoden arbeitete wie WOOD, in der sekundären Fluoreszenz des Hg-Dampfes die Interkombinationslinien  $3\ ^1D_2 - 2\ ^3P_2$  ( $3663\ \text{Å}$ ) und  $2\ ^1S_0 - 2\ ^3P_2$  ( $4077\ \text{Å}$ ) beobachtet worden, jedoch mit relativ kleiner Helligkeit. Wie weit freilich aus solchen Angaben mehr als allenfalls qualitative Schlüsse bezüglich der an sich sehr interessanten Frage nach der Wahrscheinlichkeit von Interkombinationsübergängen gezogen werden dürfen, ist bei den eben an einem Beispiel erläuterten komplizierten Anregungsbedingungen sehr zweifelhaft.

Prinzipiell ist es für das hier behandelte Phänomen ohne Bedeutung, ob die erste Erregung eines Atoms durch Lichteinstrahlung oder durch Elektronenstoß erfolgt. Wasserstoff z. B., der durch eine schwache Geisler-Entladung elektrisch erregte Atome enthält, vermag, wie R. LADENBURG gezeigt hat, die Linien der Balmer-Serie zu absorbieren; es scheint fraglos, obwohl experimentell bis jetzt noch nicht beobachtet, daß diese Linien dann auch wieder als Fluoreszenzstrahlung nach allen Seiten emittiert werden, freilich wohl nur mit geringer Intensität, weil aus den oberen Erregungszuständen heraus mit größerer Wahrscheinlichkeit auch die entsprechenden Linien der Lyman-Serie ausgesandt werden können, wobei das Atom in den energieärmsten Normalzustand zurückkehrt.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn der durch Elektronenstoß herbeigeführte Zustand metastabil ist, d. h. also sich nicht durch Strahlung spontan zurückbilden kann, wie das beim  $2\ ^3S_1$ -Zustand des Heliums (Orthohelium) der Fall ist (Abb. 11). Das Orthohelium (Triplettsystem des Heliums) ist aber bekanntlich noch dadurch ausgezeichnet, daß auch seine höheren, durch strahlende Übergänge von  $2\ ^3S_1$  erreichbaren Niveaus mit den Niveaus des Parheliums (Singulettssystem des He) praktisch nicht kombinieren — nur die Kombinations-Resonanzlinie  $2\ ^3P_1 - 1\ ^1S_0$

(591,6 Å) konnte von LYMAN bei äußerst geringer Intensität beobachtet werden. Daher funktioniert der durch  $2\ ^3S_1$  charakterisierte Grundzustand des Orthoheliums fast ebenso wie der Normalzustand  $1\ ^1S_0$  eines unerregten Metallatoms und kann als

Ausgangsniveau für eine echte Resonanzstrahlung dienen. Zudem reichern sich im Gase diese metastabilen Orthoheliumatome relativ sehr stark an, weil sie wegen der nicht vorhandenen Interkombinationsprozesse nur durch Zusammenstöße wieder vernichtet werden können. Auf diese Frage wird in einem späteren Paragraphen zurückkommen sein.

Die Resonanzlinien des Orthoheliums (es handelt sich wegen des Vorhandenseins von nur zwei unterscheidbaren

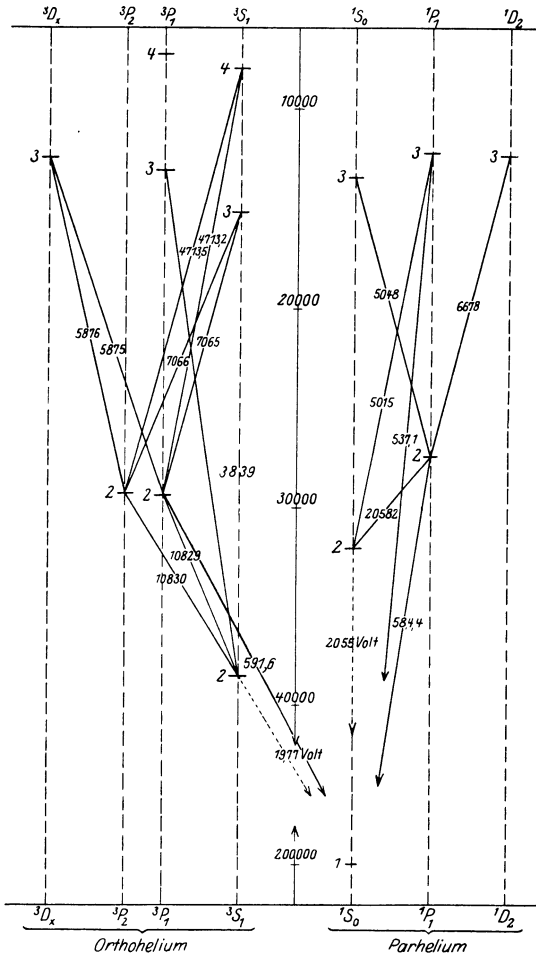


Abb. 11. Serienschema des He-Bogenspektrums.

$2\ ^3P_j$ -Niveaus um ein Dublett) sind von PASCHEN entdeckt worden: in einem von schwachem, elektrischem Strom durchflossenen Rohr, das mit He von niedrigem Druck gefüllt ist, wird das von einer He-Geisler-Röhre emittierte ultrarote Dublett 10830 und 10829 Å ( $2\ ^3P_2 - 2\ ^3S_1$  und  $2\ ^3P_1 - 2\ ^3S_1$ ) sehr stark absorbiert — bis

zu 95% in einer 5 mm dicken Schicht bei einem Druck von 1,5 mm Hg. Die Strahlung wird mit denselben Wellenlängen nach allen Richtungen reemittiert, und zwar wie PASCHEM gleichfalls zeigen konnte, ohne merklichen Energieverlust<sup>(168)</sup>. Auch der Grundzustand  $2^1S_0$  des Parheliums ist an sich metastabil; da jedoch von ihm aus auf Umwegen, etwa über  $2^1P_1$  oder  $3^1P_1$  usw., das Atom immer wieder spontan in den unerregten Zustand zurückkehren kann, so reichern sich die Atome des Parheliums nicht in demselben Grade an und seine erste Absorptionslinie  $20582 \text{ \AA}$  ( $2^1S_0 - 2^1P_1$ ) besitzt im elektrisch erregten Gas schon an sich nur kleine Intensität; überdies aber können die durch diesen Absorptionsprozeß nach  $2^1P_1$  überführten Atome unter Emission einer ultravioletten Linie (der eigentlichen Resonanzlinie des He) in den Grundzustand des He:  $1^1S_0$  zurückfallen; d. h. die genannte ultrarote Linie des Parheliums ist keine Resonanzlinie, sie tritt in der Fluoreszenz, wenn überhaupt, dann nur mit so kleiner Intensität auf, daß sie der Beobachtung entgehen mußte<sup>1</sup>.

Auch das 2. Hauptseriendublett des Orthoheliums bei  $3839$  ( $3^3P_j - 2^3S_1$ ) konnte unter ganz ähnlichen Versuchsbedingungen von MC CURDY als Resonanzstrahlung erregt werden, während die analoge Linie des Parheliums  $5015$  ( $3^1P_1 - 2^1S_0$ ) wiederum fehlte<sup>(486)</sup>.

Mehr an das Hg erinnert dagegen das Verhalten des Neons, das in der relativen Lage seiner unteren Termniveaus eine gewisse Ähnlichkeit mit jenem aufweist. Es besitzt zwei echte Resonanzlinien im äußersten Ultraviolett ( $735,7$  und  $743,5$ ), die jedoch bisher nur bei elektrischer Erregung beobachtet worden sind, und die von dem Grundzustand  $1^1S_0$  nach  $2^1P_1$  bzw.  $2^3P_1$  (in der PASCHEM'schen Bezeichnungsweise  $1s_2$  und  $1s_4$ ) führen. Diesen energetisch ziemlich dicht benachbart liegen zwei weitere  $P$ -Niveaus, nämlich  $2^3P_0$  und  $2^3P_2$  ( $1s_3$  und  $1s_5$ ), die gerade wie beim Hg und seinen Analogen metastabil sind, d. h. nach denen das Atom wohl durch Elektronenstoß überführt wird, die es aber nicht wieder unter Strahlung verlassen kann. Solche metastabile

<sup>1</sup> Die Verhältnisse liegen hier für die Beobachtung viel ungünstiger als bei den analogen „stufenweise“ erregten Linien des Hg, weil die Messungen weder visuell noch photographisch durchgeführt werden können, sondern nur mit Thermoelementen oder Belometern.

Neonatome reichern sich daher in einer Glimmentladung relativ stark an und, wenn man die gesamte Strahlung einer Neon-Geisler-Röhre auf den unmittelbar an die eigentliche Entladungszone angrenzenden Gasraum einer Neonglimmlampe konzentriert, so beobachtet man von dort ausgehend eine sekundäre Lichtemission, die vollständig der oben beschriebenen sekundären Fluoreszenz im Hg-Dampf entspricht: es treten alle Linien hervor, deren Emission von Niveaus ausgeht, die durch Absorption von den vier  $P$ -Zuständen — vor allem den metastabilen  $2\ ^3P_0$  und  $2\ ^3P_2$  — aus erreicht werden; unter ihnen besitzt besondere Intensität die Linie 6402 ( $3\ ^3D_3 - 2\ ^3P_2$ ), die der Hg-Linie 3650 analog ist und also unter allen in Betracht kommenden Linien die einzige echte Resonanzlinie (nämlich des metastabilen Zustandes  $2\ ^3P_2$ ) ist. Auf das Vorhandensein derartiger sekundärer Fluoreszenz in dem elektrisch schwach erregten Gas führt DE GROOT das rötliche Leuchten zurück, das man in technischen Neonglimmlampen außerhalb des eigentlichen Glimmlichtes beobachtet. Noch besser läßt sich die Erscheinung der stufenweisen Fluoreszenzerregung jedoch in einer „HERTZschen Lampe“ nachweisen, d. h. in einem mit Neon von geringem Druck gefüllten Rohre, in dem die von einer Glühkathode ausgesandten Elektronen durch eine Gitterelektrode beschleunigt in einem feldfreien Beobachtungsraum eintreten; ist die beschleunigende Spannung am Gitter hinreichend groß, so werden die sichtbaren Neonlinien schon durch Elektronenstoß hervorgerufen, erniedrigt man die Spannung so weit (unter 18 Volt), daß nur die  $P$ -Zustände angeregt werden können, so erscheinen die Linien im Rot und Orange erst als sekundäre Fluoreszenz bei gleichzeitiger Einstrahlung des Lichtes eines Neonrohres; wird die Gitterspannung noch kleiner gewählt ( $< 16$  Volt), so werden sie auch durch optische Erregung nicht mehr hervorgerufen. Mit dieser Anordnung konnte DE GROOT zeigen, daß, wenn bei Potentialen zwischen 16 und 18 Volt nur die Linie 6402 eingestrahlt wird, auch sie allein sich in der Fluoreszenz findet <sup>(378, 382, 493)</sup>.

In ganz derselben Weise gelang es MEISSNER, auch am elektrisch erregten Argon eine große Anzahl von im Rot und Ultrarot gelegenen Linien durch Einstrahlung hervorgerufen, die Übergängen zwischen den analogen Termen entsprachen, wie sie beim Neon in Betracht kamen <sup>(494)</sup>.

## § 5. Linienbreite, Absorbierbarkeit und Nutzeffekt der Resonanzstrahlung.

Daß die Resonanzstrahlung zuerst von WOOD am Na und Hg entdeckt und ihre Eigenschaften auch weiterhin weitaus am eingehendsten an den Dämpfen dieser Metalle untersucht worden ist, liegt nicht so sehr an dem Umstand, daß ihr Dampfdruck schon bei niedrigen Temperaturen relativ hoch ist. Denn es sind für das Auftreten des Phänomens so geringe Dampfdichten erforderlich, daß sie auch für viele andere Metalle ohne größere experimentelle Schwierigkeiten erzielt werden können. So läßt sich die Hg-Resonanz, die bei  $0^\circ$  bereits sehr kräftig ist, bis zu Sättigungstemperaturen von  $-50^\circ$  verfolgen, was einem Druck von etwa  $10^{-7}$  mm Hg entspricht (<sup>635</sup>); und sie ist für Na bei  $100^\circ$  ( $p = 10^{-7}$  mm Hg) bei Verwendung einer geeigneten Primärlichtquelle so intensiv, daß alle wünschenswerten Messungen leicht visuell ausgeführt werden können (<sup>42</sup>). Um Reinheit der Versuchsbedingungen zu erzielen, ist gerade möglichst geringe Dampfdichte erforderlich, die Folge davon ist, daß die Absorptionslinien außerordentlich schmal werden und somit bedarf man primärer Lichtquellen, die ohne Selbstumkehr die betreffende Linie mit größtmöglicher Intensität in der Linienmitte liefern. Solche verhältnismäßig günstige Lichtquellen standen zunächst in der Kochsalzflamme und im Hg-Vakuumbogen zur Verfügung. Dabei zeigte es sich, daß eine natriumreiche, sehr viel heller gelbleuchtende Flamme keine kräftigere Resonanzstrahlung im Na-Dampf hervorzurufen vermag als eine natriumarme Flamme; bekanntlich wird durch Zunahme der Na-Konzentration im Flammenkegel wesentlich nur die Breite der Emissionslinie vergrößert, nicht aber die Helligkeit in der Linienmitte. Ebenso war für die Erregung der Hg-Resonanz eine normale Hg-Bogenlampe nur in den ersten Sekunden nach der Zündung brauchbar, da bei fortschreitender Erwärmung der Lampe wohl ihre Gesamtstrahlung (auch für die Linie 2536,7) stark zunahm, aber die Mitte der Linie 2536,7 Å durch Selbstumkehr vollkommen ausgelöscht wurde (<sup>257</sup>, <sup>258</sup>). Erst als WOOD durch Kühlung der Lampenelektroden den Dampfdruck in der Lampe dauernd niedrig hielt, gelang es, diesen Nachteil zu vermeiden; aber sogar dann ist, wie Aufnahmen mit stark auflösenden Interferometern beweisen, die Resonanzlinie noch sehr

merklich selbstumgekehrt (mit einem deutlichen Intensitätsminimum in der Mitte); nur durch gleichzeitige Verwendung eines kräftigen Magnetfeldes, das den Lichtbogen dicht an die Austrittswand der Quarzröhre anpreßt, wird der Effekt wohl annähernd beseitigt. Es ist daher selbstverständlich, daß die sonst gewöhnlich verwandten Methoden zur Erzeugung kräftiger monochromatischer Strahlung, wie Funkenentladungen oder Hochdrucklichtbogen, hier vollkommen ausscheiden; und erst seitdem eben im Hinblick auf die Probleme der Resonanzregung die in Kapitel 1 beschriebenen Lichtquellen entwickelt worden sind, können die Untersuchungen auch auf andere Materialien ausgedehnt werden.

Die Breite der Resonanzlinien ist, solange die Dampfdichte so niedrig gehalten wird, daß Störungen der Elektronenbahnen durch benachbarte Moleküle nicht in Betracht kommen, wesentlich durch die Temperatur des Dampfes bzw. durch den aus dieser resultierenden Dopplereffekt bedingt. Beobachtet man, wie das meist geschieht, in einer Richtung senkrecht zur primären Strahlung, so ist auch die Breite und Intensitätsverteilung der erregenden Linie ohne Einfluß, weil jedes Atom — vom Standpunkt eines mitbewegten Beobachters — immer nur genau die der Linienmitte entsprechende Frequenz absorbiert bzw. emittiert; die vom ruhenden Beobachter wahrgenommene Linienbreite aber wird allein durch die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung bestimmt, welche die erregten Atome in bezug auf ihn besitzen<sup>1</sup>. Wie RUMP am Quecksilber gezeigt hat, nimmt die Breite der Resonanzlinie so zu, wie es die Theorie erwarten läßt, wenn man bei konstant gehaltener Primärerregung und konstanter Dichte des Dampfes (ca.  $10^{-3}$  mm, bei Zimmertemperatur gesättigt) im

---

<sup>1</sup> Eine ganz analoge Überlegung ist auch dann am Platz, wenn die Linienbreite nicht durch Doppler-Effekt, sondern durch andere Umstände (Stoßdämpfung, von molekularen Feldern herrührende Starkeffekte) verursacht wird, sofern nur die Störung im Moment der Absorption und der Emission voneinander unabhängig sind: dann wird ein Atom, wenn es etwa während des Absorptionsprozesses infolge von gerade vorhandener äußerer Einwirkung auf eine von der Linienmitte entfernte Frequenz angesprochen hat, gleichwohl, weil es in einem darauf folgenden Moment aus dem Störungsbereich herausgelangt ist, die Linienmitte emittieren und umgekehrt. Nur wenn die Störungsdauer relativ zur mittleren Verweilzeit der Atome im erregten Zustand groß ist, trifft dies nicht mehr zu.

Resonanzgefäß dessen Temperatur variiert. Als Lichtquelle diente dabei eine Resonanzlampe. Die relativen Messungen über Änderungen in der Linienbreite wurden so ausgeführt, daß die Absorbierbarkeit der Resonanzstrahlung in einer Zelle bestimmt wurde, die mit Hg-Dampf von konstanter Temperatur und Dichte gefüllt war (563).

Einer Methode, die größere Feinheiten zu verfolgen gestattete, bediente sich MALINOWSKI zur Messung der absoluten Breite der Hg-Resonanzlinie, indem er das Gefäß mit dem absorbierenden Dampf zwischen die Pole eines Elektromagneten brachte, durch allmähliche Verstärkung des Magnetfeldes die Zeeman-Komponenten der Absorptionslinie im Spektrum verschob und bei jeder Feldstärke die entsprechende Absorbierbarkeit der von einer unverändert bleibenden Resonanzlampe emittierten Resonanzstrahlung feststellte (132). Er fand auf diese Weise, daß die Hg-Resonanzlinie bei Zimmertemperatur aus zwei oder mehr Komponenten besteht, die bei einer Breite von ca.  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  um  $3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  gegeneinander verschoben sind. WOOD hat dann mit Hilfe zweier gekreuzter Lummer-Gehrke-Platten aus Quarz die Linie vollkommen analysiert und gezeigt, daß sie aus fünf annähernd äquidistanten und gleich breiten Komponenten zusammengesetzt ist; ebenso weisen die beiden Resonanzlinien des Cd und des Zn bei hinreichender Auflösung eine Komplexstruktur auf (630, 632). Da jedoch die einschlägigen Aufnahmen durchweg nicht an der Resonanzstrahlung der betreffenden Dämpfe, sondern an dem von der primären Lampe (Vakuumbogen) ausgesandten Licht durchgeführt wurden, so ist es nicht erwiesen, daß die Resultate ohne weiteres auf jene zu übertragen sind. TEREININ hat zwar nicht die Resonanzlinie des Hg selbst, wohl aber einige andere Hg-Linien sowohl bei „stufenweiser“ Erregung durch Einstrahlung als auch im primären Licht des Bogens mit einem Stufengitter untersucht, und festgestellt, daß eine Anzahl von Satelliten, die im letzteren vorhanden sind, im ersten fehlen. Er zieht daraus den Schluß, daß sicher diese „Hyperfeinstruktur“ nicht vom Vorhandensein mehrerer Isotopen im Hg herrühren kann, wie das gelegentlich angenommen worden ist, sondern daß vielmehr entsprechend der Hypothese von RUARK und CHENAULT<sup>1</sup> die bisher als einfach

---

<sup>1</sup> RUARK und CHENAULT: Phil. Mag. Bd. 50, S. 937. 1925.

angenommenen Termniveaus  $2\ ^3P_1$ ,  $2\ ^3S_1$  usw. ihrerseits zu unterteilen sind, wobei dann für die Übergänge zwischen den einzelnen durch eine neue fünfte Quantenzahl  $f$  zu charakterisierenden Zuständen wiederum Auswahlregeln der üblichen Art (vermutlich  $\Delta f = 0$  oder  $\pm 1$ ) zu berücksichtigen wären. Daß sich hieraus eine ganz veränderte Intensitätsverteilung zwischen den einzelnen Superfeinstrukturkomponenten oder auch das vollständige Ausfallen einzelner Linien bei stufenweiser Erregung ergeben kann, folgt gerade ebenso, wie vorher etwa in dem Beispiel des Triplets  $3\ ^3D_j - 2\ ^3P_2$  <sup>(416)</sup> <sup>1</sup>.

Die Halbwertbreite der  $D_2$ -Linie in der Resonanzstrahlung des Na bei  $300^\circ$  ist durch interferometrische Methoden von DUNOYER und WOOD sowie von STRUTT zu  $0,02\ \text{\AA}$  bestimmt worden, was in guter Übereinstimmung mit dem Wert ist, den man aus der reinen Dopplerverbreiterung bei  $550^\circ$  abs. für eine beim absoluten Nullpunkt unendliche schmale Linie errechnet <sup>(225)</sup>. Dies bedeutet — in voller Übereinstimmung mit den von RUMP am Hg erhaltenen Ergebnissen —, daß unter den erwähnten Versuchsbedingungen die Linienbreite praktisch nur durch den thermischen Dopplereffekt, nicht aber durch Strahlungsdämpfung oder äußere Störung bedingt wird. Die wahre Breite der Resonanzlinie, wie sie unabhängig vom Dopplereffekt allein durch die Strahlungsdämpfung verursacht wird, würde man erhalten, wenn man Resonanzstrahlung in einem Dunoyer-Strahl erregt und die Fluorescenz in einer Richtung senkrecht zum Atomstrahl beobachtet, in der ja die Atome keine Geschwindigkeitskomponente besitzen <sup>2</sup>.

Bei sehr kleiner Dampfdichte ist die Absorption der Primärstrahlung pro Längeneinheit eine geringe, die Resonanzstrahlung ist daher auf einer relativ großen Wegstrecke entlang der Bahn des erregenden Lichtes zu beobachten und da das Resonanzlicht auch nur wenig sekundärer Absorption im Dampfraum unterliegt.

<sup>1</sup> Da auf den mitgeteilten Photogrammen immer nur relativ schwächere Komponenten in der Fluorescenz ausfallen, wäre es vielleicht möglich, daß diese, im Primärlicht schon weniger intensiv im Dampf der Resonanzlampe entsprechend auch weniger stark absorbiert werden und daher im Fluorescenzspektrum „quadratisch“ geschwächt erscheinen; eine Entscheidung darüber, ob es sich hier wirklich nur um eine Intensitätsfrage handelt, kann an Hand des publizierten Materials nicht getroffen werden.

<sup>2</sup> Auf diese Möglichkeit bin ich von Herrn L. SZILARD aufmerksam gemacht worden.



erhält man auf der photographischen Platte bzw. bei visueller Beobachtung ein scharf begrenztes, in seiner Längsrichtung etwa nach einer  $e$ -Funktion an Intensität abklingendes Strahlenbündel. Bei Zimmertemperatur ( $p = \text{ca. } 10^{-3} \text{ mm Hg}$ ) wird die Hg-Resonanzstrahlung in einer Dampfschicht von 5 mm Dicke auf ungefähr die Hälfte geschwächt. WOOD hat auf diese Weise ein qualitatives Maß für die Absorbierbarkeit der erregenden Strahlung im Dampf zu gewinnen gesucht, hat aber bereits darauf hingewiesen, daß der Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Fluoreszenzintensität und dem Abstand der leuchtenden Stelle vom Eintrittsfenster des Primärlichtes nicht streng linear ist<sup>(265, 278)</sup>. GOOS und MEYER haben genaue photometrische Messungen durchgeführt und bestätigt, daß der so bestimmte „Absorptionskoeffizient“  $k$  mit wachsendem Abstand  $d$  von der Eintrittsstelle dauernd abnimmt; auf einer der von ihnen gemachten Aufnahmen betrug z. B. für  $d = 3$  bzw. 6 oder 9 mm  $k = 1,8, 1,5$  und  $1,2 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(412)</sup>. Es ist dies auch ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, daß der Dampf keineswegs für die ganze Breite der eingestrahnten Linie ein einheitliches Absorptionsvermögen besitzt, sondern daß die Linienmitten viel stärker absorbiert werden als die äußeren Teile<sup>1</sup>. Bedenkt man, daß die primären Lichtquellen immer noch eine ganz unkontrollierbare Intensitätsverteilung innerhalb der erregenden Linie bedingen, wobei ein Rest von Selbstumkehr wohl nie vollständig vermieden werden kann, und daß überdies Messungen des Intensitätsabfalles aus technischen Gründen wohl immer erst in einem endlichen Abstand vom Eintrittsfenster des Resonanzgefäßes ausgeführt werden können, so erkennt man, daß man auf diese Weise — zum mindesten ohne Anwendung äußerster Vorsichtsmaßregeln und Berücksichtigung zahlreicher Korrekturenrechnungen — kaum den wahren Absorptionskoeffizienten und daraus die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den betreffenden Atomzuständen wird bestimmen können. So erklärt es sich wohl auch, daß TEREIN nach dieser Methode für die Absorbierbarkeit der beiden Resonanzlinien des Cd ein Verhältnis von der Größenordnung 3 : 2 gefunden hat<sup>(593)</sup>, während nach theoretischen Überlegungen und nach Dispersionsmessungen von KUHN

<sup>1</sup> Dabei ist die Intensitätsverteilung in der sekundären Emissionslinie an allen Stellen, an denen überhaupt Sekundärstrahlung erregt wird, die gleiche; vgl. S. 34.

für das Cd der Übergang zwischen den Singuletttermen  $1\ ^1S_0$  —  $2\ ^1P_1$  etwa 500mal wahrscheinlicher ist als für die Interkombination  $1\ ^1S_0$  —  $2\ ^3P_1$ : die Linie mit der größeren Übergangswahrscheinlichkeit wird in der Lichtquelle selbst und im allerersten Teil des Resonanzgefäßes viel stärker selbstumgekehrt, man beobachtet daher für sie ein viel „späteres“ Stück der Absorptionskurve als für die andere Linie, so daß die beiden Messungen absolut unvergleichbar werden.

Wird der Dampfdruck im Resonanzgefäß erhöht, so nimmt die Absorption sowohl für das primäre als für das sekundäre Licht zu, d. h. das Strahlenbündel klingt auf immer kürzere Strecken ab und wird gleichzeitig diffuser. Schließlich zieht sich der ganze Leuchtvorgang auf eine unmeßbar dünne Haut unmittelbar an der Eintrittsstelle der erregenden Strahlen zusammen: die „Volumenresonanz“ hat sich in „Oberflächenresonanz“ verwandelt<sup>(42)</sup> (265). Dieser Zustand ist für gesättigten Na-Dampf etwa bei  $300^\circ$ , für Hg schon unter  $100^\circ$  erreicht, tritt aber, da es sich ja hier ausschließlich um die Absorbierbarkeit der betreffenden Linie handelt, für verschiedene Linien eines Elements im allgemeinen nicht gleichzeitig ein: so ist für die vom  $2\ ^2P_{\frac{3}{2}}$ -Niveau ausgehenden Absorptionslinien des Tl, etwa  $3776\ \text{Å}$ , im gesättigten Dampf bei  $900^\circ$  ( $p = 1\ \text{mm}$ ) ausschließlich Oberflächenfluorescenz zu beobachten, während die grüne Linie auch noch weit im Inneren des Dampfolumens Fluorescenz zu erregen vermag, da ja bei dieser Temperatur die Atome im Zustand  $2\ ^2P_{\frac{3}{2}}$  nur etwa  $1/100$  der Gesamtzahl ausmachen<sup>1</sup>. In der Oberflächenfluorescenz gelangt wesentlich nicht mehr das direkt erregte Licht zur Beobachtung, sondern es hat unter Umständen eine beträchtliche Anzahl von Reabsorptionen und Reemissionen durchgemacht; daneben tritt infolge der jetzt herrschenden größeren Dampfdichte eine andere Art von Energieübertragung auf nicht primär durch Einstrahlung erregte Atome in Wirkung, nämlich durch Stöße zweiter Art: hierauf wird in anderem Zusammenhang weiter eingegangen.

Will man den Nutzeffekt der Resonanzstrahlung bestimmen, so muß man ihn auf den Anteil der erregenden Strahlung beziehen, der wirklich in dem Dampf zur Absorption gelangt; da im Falle vollkommener Störungsfreiheit, wie er am Anfang dieses Kapitels

<sup>1</sup> Vgl. Anm. S. 22.

vorausgesetzt wurde, die aufgenommene Energie ausschließlich als Strahlung der gleichen Frequenz wieder abgegeben werden kann, ist theoretisch der so definierte Nutzeffekt = 1 zu erwarten. Die in dieser Richtung ausgeführten experimentellen Untersuchungen führen zu dem gleichen Ergebnis. Quantitativ am genauesten sind wohl die Messungen von PASCHEN an der ultraroten Resonanzlinie des Heliums: er maß die in einem bestimmten Richtungskegel ausgehende Strahlung seiner Resonanzlampe mit Hilfe einer Thermosäule einmal für sich allein, und ein zweites Mal, indem er die Resonanzlampe durch Hohlspiegel von bekanntem Öffnungsverhältnis auf sich selbst abbildete und so die primäre Resonanzstrahlung verstärkte; nachdem er dann auch noch das Absorptionsvermögen der Resonanzlampe für ihre Eigenstrahlung bestimmt hatte, berechnete er den Nutzeffekt zu 95% (168). Ein analoges Verfahren wurde von GERLACH für die Hg-Resonanzstrahlung durchgeführt, wobei an die Stelle des Thermoelements eine Photozelle trat, jedoch ohne den gleichen Anspruch auf große Präzision, da das Reflexionsvermögen der verwandten Spiegel im Ultraviolett nicht genau bekannt war (168, 169). Auch für diesen Fall ergab sich ein Nutzeffekt  $\approx 100\%$ , was von WOOD auf etwas indirektem Wege schon früher wahrscheinlich gemacht worden war (346). Schließlich haben WOOD und DUNOYER durch eine sehr einfache und anschauliche Versuchsanordnung gezeigt, daß auch in der Oberflächenresonanz des Na angenähert die gesamte absorbierte *D*-Linienenergie in der gleichen Form reemittiert wird: erregt man nämlich ein Na-Dampf enthaltendes Rohr bei  $300^\circ$  zur Oberflächenresonanz, so erscheint von vorne betrachtet die leuchtende Schicht ebenso hell wie eine an die gleiche Stelle gebrachte vollkommen weiße Fläche, falls man zur Erregung bereits das Licht einer Resonanzlampe verwendet, das nur die im Na-Dampf zur Absorption gelangenden Frequenzen enthält; ersetzt man die Resonanzlampe durch eine Kochsalzflamme mit stark verbreiteter Emissionslinie, so wird die weiße Fläche sehr viel heller als die Oberflächenresonanz des Dampfes (44). S. J. WAWILOW hat jedoch darauf aufmerksam gemacht, daß dieser Versuch nicht als quantitativ gelten kann, weil die Intensität des Lichtes für die diffus reflektierende weiße Fläche und für die fluoreszierende Dampfschicht in ganz verschiedener und nicht ohne weiteres angebbarer Weise von der Beobachtungsrichtung abhängt (615).

## Drittes Kapitel.

# Fluoreszenz- und Resonanzspektra zweiatomiger Moleküle.

## § 1. Theorie der Resonanzspektra.

Der Energiezustand eines zweiatomigen Moleküls ist nicht nur durch die Konfiguration seiner Elektronen gegeben, sondern überdies noch durch die Schwingung der beiden quasielastisch gebundenen Atomkerne gegeneinander und durch die Rotation des ganzen Moleküls um seine Hauptträgheitsachse, die senkrecht auf der Verbindungslinie der Atomkerne steht. Für die in diesem Kapitel zu behandelnden Erscheinungen genügt es, die Elektronenkonfiguration durch eine einzige Quantenzahl  $n$  festzulegen; die Energie der Kernschwingung ist für den streng harmonischen Oszillator  $W_r = (p + \frac{1}{2}) \hbar \nu_k$ , wobei  $\nu_k$  die Eigenfrequenz des Oszillators und  $p = 0, 1, 2, 3 \dots$  die Quantenzahl der Schwingung ist; für den anharmonischen Oszillator ist  $\nu_k$  die Frequenz für verschwindende Amplitude ( $p = 0$ ), und es ist für endliche Amplituden noch ein in  $p$  quadratisches Glied zu berücksichtigen:

$$W_p = (p + \frac{1}{2}) \cdot \hbar \nu_k [1 - (p + \frac{1}{2})x].$$

Endlich ist der von der Molekülrotation herrührende Energiebeitrag  $W_m = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 J} \cdot m \cdot (m + 1) = \hbar B \left(m + \frac{1}{2}\right)^2$  (unter Vernachlässigung der kleinen Größe  $\frac{1}{4} B$ ), wo  $J$  das Trägheitsmoment des Moleküls um die Drehachse und  $m$  die Rotationsquantenzahl darstellt. Die Werte der Konstanten  $J$ ,  $\nu_k$  und  $x$ , die sämtlich von der Bindung und dem gegenseitigen Abstand der beiden Atomkerne abhängen, ändern sich, wenn der Erregungszustand der Elektronenkonfiguration, also die Quantenzahl  $n$  sich ändert. Die Mannigfaltigkeit aller möglichen Linien einer Bandenfolge erhält man durch Variation aller Quantenzahlen  $n$ ,  $p$ ,  $m$  in  $n'$ ,  $p'$ ,  $m'$ :

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu = \frac{\Delta W}{\hbar} = \frac{W'_n - W_n}{\hbar} + \left\{ \left(p' + \frac{1}{2}\right) \nu'_k \left[1 - \left(p' + \frac{1}{2}\right) x'\right] \right. \\ \left. - \left(p + \frac{1}{2}\right) \nu_k \left[1 - \left(p + \frac{1}{2}\right) x\right] \right\} + \left\{ B' \left(m' + \frac{1}{2}\right)^2 - B \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 \right\}. \end{array} \right.$$

Das erste Glied auf der rechten Seite dieser Gleichung, das für sich allein genommen einer Linie des sichtbaren oder ultravioletten Spektralgebietes entsprechen würde, liefert bei weitem den größten numerischen Beitrag ( $\nu_e \sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ ); läßt man es konstant, d. h. beschränkt man sich auf einen einzigen Elektronensprung, so wird durch seine Größe die ungefähre Lage des Bandensystems im Spektrum festgelegt. In dem von der Änderung der Kernschwingungsenergie herrührenden zweiten Glied sind die Frequenzen  $\nu'_k$  und  $\nu_k$  stets von derselben Größenordnung ( $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ), ohne gleichzeitige Änderung von  $n$  ruft eine Veränderung von  $p$  das Auftreten von Banden im langwelligen Teil des Ultrarotes hervor (Kernschwingungsbanden), die sich nun bei gleichem Frequenzabstand der vom Elektronensprung  $n \rightarrow n'$  herrührenden Linie überlagern. Im Zusammenhang dieses Kapitels besonders wichtig ist der Fall, daß ein Molekül von einem fest gegebenen Anregungszustand  $n'p'$  in alle möglichen Endzustände  $np_i$  unter Lichtemission zurückkehren kann: dann erhält man für  $p = 0$  die Linie, die dem Übergang in den schwingungslosen Zustand des Moleküls entspricht, für  $p = 1, 2, 3, \dots$  eine Serie von Linien,

die sich an die erste in regelmäßigen Abständen mit der Frequenzdifferenz  $\nu_k$  anschließen (Abb. 12); eine mit wachsender Gliednummer wachsende Abweichung von der genauen Äquidistanz wird durch das Vorhandensein des in  $p$  quadratischen Gliedes  $xp^2$  verursacht. Für einen streng harmonischen Oszillator dürfte die Kernschwingungszahl nach dem BOHRschen Korrespondenzprinzip nur um eine Einheit oder gar nicht springen, d. h. es müßte  $p = p' \pm 1$  sein oder  $p = p'$ : es würden somit von der ganzen Linienserie nur drei Glieder übrig-

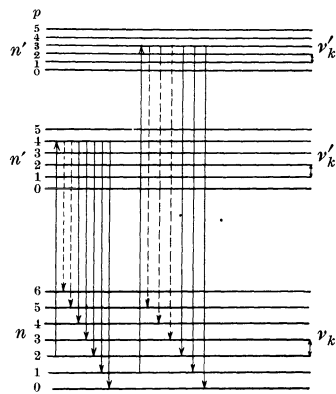


Abb. 12. Niveau-Schema von Resonanzspektra.  
 $n_i$  = Elektronenquantenzahl.  
 $p_i$  = Kernschwingungszahl.

bleiben; größere Sprünge in der Kernschwingungszahl könnten nur in dem Maße vorkommen, als die Bindung des Oszillators anharmonisch ist, und zwar mit schnell abnehmender Intensität bei wachsendem  $\Delta p$ , falls die Abweichung von der harmonischen Bin-

derung nur klein ist (d. h.  $x \ll \nu_k$ ), wie das bei allen bekannten Banden der Fall zu sein scheint. LENZ hat nachgewiesen, daß eine derartige Behandlung der Frage nur erlaubt ist, wenn eine Veränderung der Kernschwingung allein auftritt, also für die ultraroten Banden; daß aber, wenn gleichzeitig ein Elektronensprung (bzw. im korrespondierenden klassischen Problem eine Elektronenschwingung) vorhanden ist, die beiden Prozesse nicht einfach sich unabhängig überlagern, sondern daß sie sich gegenseitig beeinflussen, und daß man unter durchaus plausibeln Annahmen über die Wechselwirkung zwischen ihnen das Auftreten von Obertönen mit hoher Ordnungszahl in der Kernschwingung auch bei streng harmonischer Bindung, d. h. also das Auftreten von Übergängen mit großen Differenzen der  $p$ -Werte zu erwarten hat; dabei können außerordentlich ungleichmäßige Schwankungen in den Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Übergänge, also in der Intensität der einzelnen Linien vorkommen (<sup>172</sup>).

Mehr als eine prinzipielle Erklärung für die Möglichkeit des Vorkommens großer Quantensprünge in der Kernschwingungsenergie läßt sich auf Grund einer rein korrespondenzmäßigen Überlegung nicht erwarten, die auf die Tatsache keine Rücksicht nimmt, daß hier beim Absorptions- bzw. Emissionsprozeß nicht ein (mittlerer), sondern zwei Molekülzustände mitwirken, und zwar Zustände mit evtl. sehr verschiedener Bindungsfestigkeit der Atomkerne, d. h. mit sehr ungleichen Werten von  $\nu_k$ . Eine vollständigere Lösung dieses Problems ist wohl von der neuen Quantenmechanik zu erwarten. Inzwischen hat CONDON<sup>1</sup> — auf mehr modellmäßigen, zuerst von FRANCK verwandten Vorstellungen über die potentielle Energie der Moleküle in den verschiedenen Anregungszuständen des Moleküls weiterbauend — gezeigt, daß je nach der relativen Bindungsfestigkeit in zwei durch die Elektronenquantenzahlen  $n$  und  $n'$  definierten Molekülzuständen die Wahrscheinlichkeit auf die möglichen Übergänge der Kernschwingungsquantenzahl ( $p \rightarrow p'$ ) in ganz ungleicher Weise verteilt sein können. So findet er Fälle, wo die Übergänge von kleinen  $p$  zu großen  $p'$  und von großen  $p$  zu kleinen  $p'$  am häufigsten vorkommen (wenn nämlich die Bindungsenergie im Zustand  $n$  und

<sup>1</sup> E. CONDON. A theory of intensity distribution in band systems. Phys. Rev. (2) 28, 1182, 1926.

hebt. Für die Rotationsquantenzahl  $m$  gilt streng das Auswahlgesetz  $m = m' \pm 1$ ; demnach wird:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} B'(m' + \frac{1}{2})^2 - B(m + \frac{1}{2})^2 = (m' + \frac{1}{2})^2 (B' - B) \\ \mp 2(m' + \frac{1}{2})B - B; \end{array} \right.$$

d. h. jede Teilbande zerfällt, je nachdem man das positive oder negative Vorzeichen wählt, in zwei Äste ( $P$  und  $R$ ), die sich in einem  $m\nu$ -Diagramm nach FORTRAT als Parabeln darstellen lassen<sup>1</sup> (s. Abb. 13). Für kleine Werte von  $m$  folgen sich die einzelnen Linien der Teilbande in beiden Zweigen annähernd äquidistant in Abständen  $2B$ , für größere  $m$ -Werte überwiegt dann das in  $m$  quadratische Glied. Betrachtet man insbesondere wieder den Fall von Übergängen aus einem gegebenen Erregungszustand  $n'p'm'$  in alle möglichen Endzustände  $npm$ , so müssen alle  $m = m' \pm 1$  sein, aus jeder Teilbande, die einem Übergang  $p' \rightarrow p$  entspricht, erscheinen zwei Linien, die ein Dublett bilden mit dem Abstand  $\Delta\nu = 4(m' + \frac{1}{2})B$ ; d. h. der Dublettabstand ist in einer Serie mit gegebenem Anfangszustand konstant, dagegen wächst er proportional mit der Rotationsquantenzahl  $m$  (122, 454, 475). In Wahrheit ist  $J$  und desgleichen  $B$  auch für eine vorgeschriebene Elektronenkonfiguration keine strenge Konstante, sondern hängt bis zum gewissen Grade vom Kernschwingungszustand ab; denn mit wachsender Kernschwingungsamplitude wächst auch das Trägheitsmoment  $J$ . Sind also mit  $J_0$  bzw.  $B_0$  die dem schwingungslosen Zustand zugehörenden Werte, so wird  $B_p = B_0[1 - \alpha(p + \frac{1}{2})]$ , wo  $\alpha$  eine kleine Größe ist, die häufig als „Wechselwirkungsglied“ bezeichnet wird, und demgemäß zeigt der Dublettabstand

$$(3) \quad \Delta\nu = 4(m' + \frac{1}{2})B_0[1 - \alpha(p + \frac{1}{2})]$$

mit wachsendem  $p$  eine geringe Abnahme.

Faßt man schließlich alle Glieder der Gl. (1), die bei festgehaltenem Anfangsniveau unverändert bleiben, mit dem vom

---

<sup>1</sup> Je nachdem  $B' \geq B$ , verlaufen die Parabeln mit wachsendem  $m$  in der Richtung wachsender oder abnehmender  $\nu$ ; in Abb. 13 ist die zweite, in der Regel tatsächlich vorliegende Voraussetzung angenommen, während die schematischen Darstellungen sonst meist den umgekehrten Verlauf zeigen.

hebt. Für die Rotationsquantenzahl  $m$  gilt streng das Auswahlgesetz  $m = m' \pm 1$ ; demnach wird:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} B'(m' + \frac{1}{2})^2 - B(m + \frac{1}{2})^2 = (m' + \frac{1}{2})^2 (B' - B) \\ \mp 2(m' + \frac{1}{2})B - B; \end{array} \right.$$

d. h. jede Teilbande zerfällt, je nachdem man das positive oder negative Vorzeichen wählt, in zwei Äste ( $P$  und  $R$ ), die sich in einem  $m\nu$ -Diagramm nach FORTRAT als Parabeln darstellen lassen<sup>1</sup> (s. Abb. 13). Für kleine Werte von  $m$  folgen sich die einzelnen Linien der Teilbande in beiden Zweigen annähernd äquidistant in Abständen  $2B$ , für größere  $m$ -Werte überwiegt dann das in  $m$  quadratische Glied. Betrachtet man insbesondere wieder den Fall von Übergängen aus einem gegebenen Erregungszustand  $n'p'm'$  in alle möglichen Endzustände  $npm$ , so müssen alle  $m = m' \pm 1$  sein, aus jeder Teilbande, die einem Übergang  $p' \rightarrow p$  entspricht, erscheinen zwei Linien, die ein Dublett bilden mit dem Abstand  $\Delta\nu = 4(m' + \frac{1}{2})B$ : d. h. der Dublettastand ist in einer Serie mit gegebenem Anfangszustand konstant, dagegen wächst er proportional mit der Rotationsquantenzahl  $m$  (122, 454, 475). In Wahrheit ist  $J$  und desgleichen  $B$  auch für eine vorgeschriebene Elektronenkonfiguration keine strenge Konstante, sondern hängt bis zum gewissen Grade vom Kernschwingungszustand ab; denn mit wachsender Kernschwingungsamplitude wächst auch das Trägheitsmoment  $J$ . Sind also mit  $J_0$  bzw.  $B_0$  die dem schwingungslosen Zustand zugehörigen Werte, so wird  $B_p = B_0[1 - \alpha(p + \frac{1}{2})]$ , wo  $\alpha$  eine kleine Größe ist, die häufig als „Wechselwirkungsglied“ bezeichnet wird, und demgemäß zeigt der Dublettastand

$$(3) \quad \Delta\nu = 4(m' + \frac{1}{2})B_0[1 - \alpha(p + \frac{1}{2})]$$

mit wachsendem  $p$  eine geringe Abnahme.

Faßt man schließlich alle Glieder der Gl. (1), die bei festgehaltenem Anfangsniveau unverändert bleiben, mit dem vom

---

<sup>1</sup> Je nachdem  $B' \geq B$ , verlaufen die Parabeln mit wachsendem  $m$  in der Richtung wachsender oder abnehmender  $\nu$ ; in Abb. 13 ist die zweite, in der Regel tatsächlich vorliegende Voraussetzung angenommen, während die schematischen Darstellungen sonst meist den umgekehrten Verlauf zeigen.



Elektronensprung herrührenden Anteil zu einem Ausdruck  $\nu_0$  zusammen,

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \nu_0 &= \frac{W'_n - W_n}{h} + \left(p' + \frac{1}{2}\right) \nu'_k \left[1 - \left(p' + \frac{1}{2}\right) x'\right] \\ &+ \left(m' + \frac{1}{2}\right)^2 B'_0 \left[1 - \alpha' \left(p' + \frac{1}{2}\right)\right], \end{aligned} \right.$$

so erhält man für die vollständige Serie aller möglichen Linien die Gleichung

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \nu &= \nu_0 - (p + \frac{1}{2}) \nu_k [1 - (p + \frac{1}{2}) x] \\ &- (m' + \frac{1}{2} \pm 1)^2 B_0 [1 - \alpha (p + \frac{1}{2})]. \end{aligned} \right.$$

Dabei ist  $\nu_0$  offenbar die Frequenz, die ausgestrahlt würde beim Übergang in den Kernschwingungszustand  $p = 0$  und ohne Berücksichtigung der Veränderung der Rotationsenergie; diese liefert einen relativ so geringfügigen Beitrag, daß er für viele Betrachtungen außer acht gelassen werden kann.

Wird monochromatisches Licht in einem aus zweiatomigen Molekülen bestehenden Dampf absorbiert, so muß seine Frequenz mit derjenigen einer einzelnen Linie aus dem durch Gl. (1) beschriebenen Bandenspektrum koinzidieren: es werden dadurch Moleküle aus einem ganz bestimmten Anfangszustand  $\bar{n}$ ,  $\bar{p}$ ,  $\bar{m}$  — nur solche kommen überhaupt für den Absorptionsakt in Betracht — in einen Endzustand  $n'p'm'$  überführt, und dieser dient nun, falls keine äußeren Störungen durch Zusammenstöße usw. eintreten, als Ausgangspunkt für die Emission einer Dublettserie, wie sie im Vorangehenden [Gl. (5)] beschrieben ist; dabei ist — wenn nur der Elektronenendzustand  $n$  mit dem vor dem Absorptionsakt gegebenen Anfangszustand  $\bar{n}$  zusammenfällt (d. h. der Elektronensprung beim Absorptions- und Emissionsprozeß derselbe ist) — die erregende Linie auch wieder in dem Fluoreszenzspektrum enthalten. Es ist selbstverständlich, daß WOOD, als er das Auftreten solcher Linienserien, die er als Resonanzspektra bezeichnete, bei Erregung des Na- und des Joddampfes mit monochromatischem Licht entdeckte, der erregenden Linie selbst als „R-Linie“ (Resonanzlinie) eine Vorzugsstellung mit der Ordnungsnummer 0 innerhalb ihres Resonanzspektrums zuwies und die übrigen Linien von ihr aus numerierte, derart, daß also kurzwelligere Linien mit negativen Ordnungszahlen zu versehen waren:

$$(5') \quad \nu = \nu_R - p^* a + p^{*2} b (p^* = 0, \pm 1, \pm 2, \dots).$$

Seitdem aber auf die WOODSche Entdeckung hin von LENZ und anderen die hier kurz mitgeteilte Theorie des Phänomens entwickelt worden ist, ist nicht mehr wohl einzusehen, warum im Emissionsprozeß die erregende Linie besonders vor den anderen ausgezeichnet sein soll<sup>1</sup>, vielmehr erscheint es logisch, jedes Resonanzspektrum von seiner kurzwelligsten Linie aus zu nummerieren, die dem Übergang in den Kernschwingungszustand  $p = 0$  entspricht. Tut man das, so werden alle auf dasselbe untere Elektronenniveau (mit gleichem  $n$ ) führenden Resonanzserien durch die eine Gl. (5) mit denselben Konstanten  $\nu_k$ ,  $x$ ,  $B$  dargestellt, während bei der Zählung von der WOODSchen  $R$ -Linie aus wegen der Abweichung von der reinen Linearität ( $x \neq 0$ ) für jede Serie, deren erregende  $R$ -Linie auf einem anderen  $\bar{p}$ -Niveau ihren Anfang nimmt, ein etwas anderer Wert von  $a$  in Gl. (5) einzusetzen ist. Für die von ihm ausführlich untersuchten Resonanzserien des S, Te und Se konnte ROSEN zeigen, daß man sie tatsächlich bei Einführung der „rationellen“ Zählung immer alle durch eine einzige Gleichung wiedergeben kann. Für die einzelnen Resonanzspektra des Joddampfes, die sonst am eingehendsten analysiert worden sind, gelingt dies auch mit guter Annäherung. Was die Lage der Dublett Komponenten in einem Resonanzspektrum bei Erregung durch Einstrahlung angeht, so ist es dabei wesentlich, ob die zur Erregung dienende Absorptionslinie ( $\nu_a$ ) dem  $P$ - oder dem  $R$ -Zweig einer Teilbande angehört, d. h. ob beim Absorptionsprozeß die Rotationsquantenzahl  $\bar{m}$  auf  $m' = \bar{m} + 1$  zunimmt oder auf  $m' = \bar{m} - 1$  abnimmt; im ersteren Fall wird neben der Reemission der  $R$ -Linie  $[(\bar{m} + 1) \rightarrow \bar{m}]$  noch die Begleitlinie  $[(\bar{m} + 1) \rightarrow (\bar{m} + 2)]$  mit größerer Wellenlänge, im anderen Falle aber neben der  $R$ -Linie [diesmal  $(\bar{m} - 1) \rightarrow m$ ] eine Begleitlinie  $[(\bar{m} - 1) \rightarrow (\bar{m} - 2)]$  mit kleinerer Wellenlänge erscheinen; mit anderen Worten: liegt die erregende Linie auf dem  $P$ -Zweig, so liegt die zugehörige Begleitlinie auf dem  $R$ -Zweig der Teilbande, und umgekehrt (vgl. Abb. 16, S. 51); und dasselbe wiederholt sich in sämtlichen Dubletts des Resonanzspektrums.

---

<sup>1</sup> Auf die Frage nach ihrer möglichen Sonderstellung in der Intensitätsverteilung soll später bei der Besprechung individueller Resonanzspektra zurückgekommen werden.

## § 2. Resonanzspektra des Joddampfes.

Joddampf besitzt bei Zimmertemperatur im sichtbaren Gebiet ein Absorptionsspektrum, das aus zahlreichen, sich teilweise überlagernden Bandengruppen zusammengesetzt ist, die bei hinreichendem Auflösungsvermögen in eine sehr große Menge feiner Linien zerfallen, derart, daß z. B. in dem 6 Å breiten Spektralgebiet zwischen den *D*-Linien 100 Einzellinien gezählt werden können. Die Gesamtheit dieser Bandengruppen, die sich von etwa 5000 Å bis 7000 Å erstrecken, bilden ein System im Sinne des vorangehenden Paragraphen, d. h. sie werden alle durch dieselbe Änderung in der Elektronenkonfiguration hervorgerufen. Beleuchtet man Joddampf mit weißem Licht, etwa indem man ein Bündel von Sonnenstrahlen durch ein evakuiertes Gefäß schickt, das einige Jodkristalle enthält, so tritt entlang diesem



Abb. 14. 1.—3. Ordnung im Resonanzspektrum des Joddampfes bei Erregung mit der Linie 5462. Darunter das kannelierte Bandenspektrum.

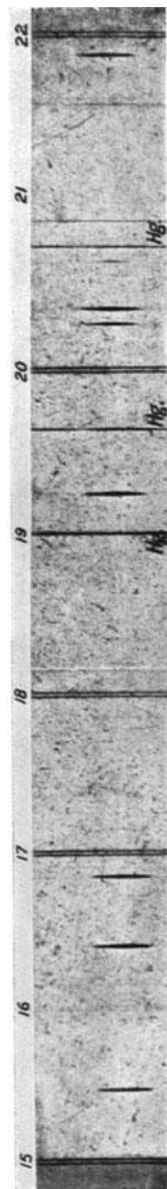


Abb. 15. 15.—22. Ordnung im Resonanzspektrum des Joddampfes bei Erregung mit der Linie 5462.

Strahl eine Fluoreszenzemission auf, die im Spektroskop sich wie eine Umkehr des Absorptionsspektrums ansieht; diese grüngelbe Fluoreszenz des Joddampfes ist zuerst von E. WIEDEMANN und G. C. SCHMIDT beschrieben worden — allerdings entging diesen Forschern noch die Struktur der von ihnen beobachteten Banden, deren Entdeckung ebenso wie die der Resonanzspektren bei monochromatischer Erregung R. W. WOOD zu verdanken ist.

Bei weitem am eingehendsten untersucht ist das Resonanzspektrum des Joddampfes, das bei Einstrahlung der grünen Hg-Bogenlinie 5462,23 entsteht (<sup>261, 267, 271, 279, 492, 466</sup>); diese Linie überdeckt jedoch, wenn sie von einer vollbelasteten Bogenlampe her stammt, zum mindesten neun Jodabsorptionslinien, nur wenn man als Lichtquelle eine gekühlte und schwach belastete Lampe verwendet, wird sie hinreichend scharf um nur mit einer Jodlinie zu koinzidieren und daher nur Moleküle eines ganz bestimmten Anfangszustandes zu erregen. Unter diesen Umständen erzielten WOOD und KIMURA die in Tab. 2 wiedergegebene Resonanzserie, von der ein Teil auch in den Abb. 14 und 15 reproduziert ist. Die für die Linienabstände dieser Serie herrschende Gesetzmäßigkeit ist schon von WOOD in der Hauptsache empirisch erkannt worden, ist aber später im Zusammenhang mit der inzwischen entwickelten Theorie weiter verfolgt und verfeinert worden. Nach LOOMIS (<sup>475</sup>) läßt sich die Serie mit großer Genauigkeit durch die Formel

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu = 18\,307,5 - 213,67 \left(p + \frac{1}{2}\right) + 0,592 \left(p + \frac{1}{2}\right)^2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad + 0,0021 \left(p + \frac{1}{2}\right)^3 \end{array} \right.$$

darstellen<sup>1</sup>. Sie besitzt kein „antistokessches“ Glied (mit einer Wellenlänge kleiner als die der erregenden Linie<sup>2</sup> und erstreckt sich bis zur Gliednummer 27; d. h. die erregende Linie wird von Atomen ohne Kernschwingungsenergie ( $\bar{p} = 0$ ) absorbiert, für

<sup>1</sup> Diese Formel gilt natürlich nur für die „Hauptlinien“ der Dubletts, ausgehend von der erregenden Linie selbst, während zur Bestimmung der Begleitlinie noch jeweils der mit  $p$  langsam abnehmende Dublettatstand zuzufügen ist.

<sup>2</sup> Wegen der historischen Erklärung dieser jetzt allgemein üblich gewordenen Bezeichnung siehe 6. Kapitel S. 166. Für Serien ohne antistokessche Linien wird  $p^* = p$ , d. h. die ursprüngliche Woodsche Nummerierung und die „rationelle“ Zählung fallen zusammen.

den erregten Zustand nehmen KEMBLE und WITMER sowie LOOMIS auf Grund der von ihnen ziemlich weit durchgeführten Analyse des gesamten Absorptions- und Fluoreszenzspektrums die Kernschwingungszahl  $p' = 26$  an. Danach wäre die R.-Linie durch den Übergang  $p' \rightarrow p = 26 \rightarrow 0$  gekennzeichnet, die folgenden durch  $26 \rightarrow 1$ ,  $26 \rightarrow 2$  usw., die Linie mit der Ordnungsnummer 26 durch  $26 \rightarrow 26$  und schließlich die von WOOD auch noch beobachtete Linie Nr. 27 durch  $26 \rightarrow 27$ , d. h. also, durch eine Zunahme der Kernschwingungsenergie beim Emissionsprozeß

Tabelle 2. Das Resonanzspektrum des Jods bei Erregung mit der grünen Hg-Linie 5462,23 (auf Vacuum umgerechnet).

Ordnungszahl $p$	Wellenlänge Å $\lambda$	Wellenzahl $\text{cm}^{-1}$ $\frac{1}{\lambda}$	Ordnungszahl $p$	Wellenlänge Å $\lambda$	Wellenzahl $\text{cm}^{-1}$ $\frac{1}{\lambda}$
0	{ 5462,23	18312,5	13	{ 6396,08	15634,6
	{ 5463,74	18307,5		{ 6398,05	15629,7
1	{ 5526,55	18094,5	14	fehlt	—
	{ 5528,10	18089,5	15	{ 6560,56	15242,6
2	fehlt	—		{ 6562,68	15237,7
	3	{ 5658,71	17671,9	16	{ 6645,0
{ 5660,38		17666,7	{ 6647,0		15044,3
4	{ 5726,59	17462,4	17	{ 6731,2	14856,4
	{ 5728,25	17457,3		{ 6733,25	14851,5
5	{ 5795,79	17253,9	18	{ 6818,63	14665,7
	{ 5797,51	17248,8		{ 6820,01	14660,8
6	{ 6866,14	17046,9	19	?	—
	{ 5867,85	17042,0		20	{ 6998,96
7	fehlt	—	{ 7001,39		14282,8
	8	{ 6010,66	16637,1	21	fehlt
{ 6012,50		16632,0	22	{ 7186,23	13915,5
9	fehlt	—		{ 7188,68	13910,7
	10	{ 6160,63	16232,1	23	{ 7282,39
{ 6162,48		16227,5	{ 7284,92		13727,0
11	{ 6237,68	16031,6	24	fehlt	—
	{ 6239,56	16026,8	25	{ 7480,4	13368,2
12	{ 6316,16	15832,4		{ 7482,9	13363,8
	{ 6318,14	15827,0	26	fehlt	—
12	{ 6316,16	15832,4	27	{ 7685,7	13011,0
	{ 6318,14	15827,0		{ 7688,5	13006,0

um ein Quant<sup>1</sup>. Unter den beobachteten Linien sind die Intensitäten nicht nur sehr ungleich verteilt, sondern einige von ihnen (wie Nr. 2, 7, 9 in der Tabelle) scheinen ganz auszufallen. Was zur theoretischen Erklärung dieser Erscheinung — die mehr oder minder ausgeprägt in allen Resonanzspektren wiederkehrt — sich anführen läßt, findet man im vorangehenden Paragraphen. Die an sich durchaus nicht selbstverständliche Tatsache, daß in den meisten Fällen das Intensitätsmaximum der Resonanzspektren bei der erregenden Linie selbst oder doch in ihrer Nachbarschaft liegt, ist wohl dadurch zu erklären, daß man zur Untersuchung mit Vorliebe möglichst kräftige Spektren wählt; diese werden aber durch solche Linien hervorgerufen, die im Absorptionsspektrum des Dampfes große Intensität besitzen, d. h. einer großen Übergangswahrscheinlichkeit  $\bar{p}_i \rightarrow p'_k$  entsprechen: dann ist aber auch die Übergangswahrscheinlichkeit  $p'_k \rightarrow p_i$  und somit die Intensität der Linie im Resonanzspektrum groß.

Wird zur Erregung der Joddampffluoreszenz die verbreiterte grüne Linie einer heißen Hg-Bogenlampe verwandt, so treten nun auch die anderen von ihr bedeckten Absorptionslinien in Funktion, anderen Anfangszuständen unerregter Moleküle entsprechend und zu anderen Endniveaus führend: von jeder nimmt eine volle Dublettresonanzserie ihren Ausgang<sup>(266)</sup>. Den erwähnten Autoren ist es im Anschluß an von LENZ, MECKE und von KRATZER durchgeführte Überlegungen gelungen, für die meisten dieser von WOOD beobachteten Serien die erregende R.-Linie in das Niveauschema der Banden einzuordnen. Drei weitere entsprechen auch noch dem Übergang der Kernschwingung  $\bar{p} \rightarrow p' = 0 \rightarrow 26$ , aber mit anderen Sprüngen in den Rotationsquantenzahlen, und zwar derart, daß zwei von den vier Linien auf dem *P*-Zweig ( $m' = \bar{m} + 1$ ), zwei auf dem *R*-Zweig der zu  $0 \rightarrow 26$  gehörenden Fortratparabel liegen. Für diese vier Linien sind die  $\bar{m}$ -Werte dicht benachbart (vgl. Tab. 3 und Abb. 16), daher sind auch die Abstände der ihnen zugehörigen Dublett Komponenten entsprechend der Gl. (3) in § 1 annähernd dieselben, nur liegen

<sup>1</sup> Zusatz bei der Korrektur: OLDENBERG konnte neuerdings (Zeitschr. f. Phys. Bd. 45, S. 451. 1927.) die Serie bis 8823 Å, d. h. bis zur Gliednummer 37 fortsetzen, was dem Übergang  $p' \rightarrow p = 26 \rightarrow 37$  entspricht, also einer starken Zunahme der Kernschwingungsquantenzahl beim Emissionsakt (gestrichelte Pfeile in Abb. 12).

Tabelle 3.

$\bar{p} \rightarrow p'$	$\bar{m} \rightarrow m'$	Parabelzweig	Abstand der Begleitlinie $\Delta \nu$	Bezeichnung im Diagramm
0 26	28 29	P	+ 4,3	0*
	29 30	P	+ 4,4	0
	34 33	R	- 5,0	0'
	35 34	R	- 5,2	0*'
0 27	80 81	P	+ 12,0	1
	85 84	R	- 12,73	1'
0 28	108 109	P	+ 16,13	2
0 29	129 130	R	+ 19,26	3
	134 133	R	- 19,9	3'
1 29	45 46	P	+ 7,2	4
	50 49	R	- 6,6	4'
	51 50	R	- 8,3	4*'

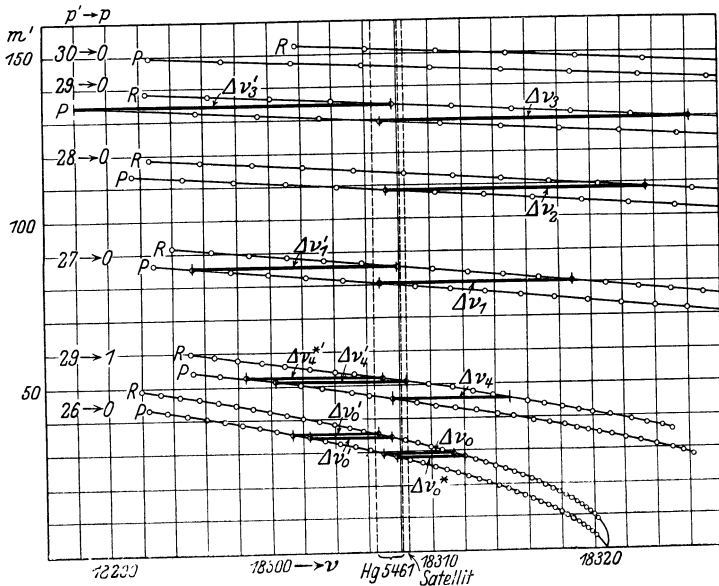


Abb. 16. Die durch die grüne Hg-Linie angeregten Joddampf-Resonanzdubletts 0-ter Ordnung.

für die beiden ersten die Begleitlinien nach größeren, für die anderen nach kleineren Wellenlängen zu. Fünf weitere erregende Linien sind den Übergängen  $\bar{p} \rightarrow p' = 0 \rightarrow 27, 0 \rightarrow 28, 0 \rightarrow 29$

zugeordnet. Linien dieser Teilbanden, deren Nulllinien ja bei viel höheren Frequenzen liegen müssen (weil für den Übergang  $0 \rightarrow 27$  usw. in der Kernschwingung dem Molekül eine größere Energie zugeführt werden muß als für  $0 \rightarrow 26$ ), können mit einer Linie der Bande  $0 \rightarrow 26$  nach Gl. (4) (§ 1) nur dann praktisch zusammenfallen, wenn zum Ausgleich die Rotationsquantenzahlen  $m$  sehr viel größere Werte besitzt; dann werden aber auch die Dublettabstände, die proportional mit  $\bar{m}$  wachsen, entsprechend viel größer. Die für die verschiedenen R.-Linien bei Erregung mit der grünen Hg-Linie von LOOMIS angenommenen Übergänge sind in Tab. 3 und in Abb. 16 zusammengestellt. Dabei zeigt die Abbildung nur für die Teilbande  $0 \rightarrow 26$  die vollständige Fortratparabel, für die anderen Teilbanden sind die Kurven bis zu ihrem Schnittpunkt mit der 0-Achse nach rechts fortgesetzt zu denken. Als Ordinaten sind die  $m'$ -Werte gewählt, die für ein Dublett immer identisch sind, aber auf  $P$ - oder  $R$ -Zweigen liegen, je nachdem das bei der Emission erreichte  $m = m' \mp 1$  ist. Die Dublettabstände  $\Delta\nu$  zwischen den einzelnen  $R$ -Linien und ihren Begleitern werden durch die in der Abbildung ausgezogenen horizontalen Linien gemessen.

Verfolgt man die Dubletts über alle Glieder einer Serie (also etwa von  $p = 0$  bis  $p = 26$ ), so ergibt sich entsprechend der Gl. (3) (§ 1) eine mit  $p$  lineare Abnahme von  $\Delta\nu$ . Schließlich sieht man aus Gl. (5) (§ 1), daß für alle Serien, in denen eine Linie nahezu die gleiche Frequenz hat (also alle Serien, die durch die grüne Hg-Linie erregt werden), auch alle weiteren „Hauptlinien“ (nicht aber ihre Dublettkomponenten) praktisch identisch sein müssen, so daß sie bei Analyse mit einem Spektralapparat geringen Auflösungsvermögens wie eine einzige Serie wirken. Erst bei hohen Ordnungsnummern treten sie wegen des zwar kleinen aber für große  $p$  doch nicht mehr zu vernachlässigenden Beitrags, der von dem letzten Summanden in der Gleichung herrührt ( $m^2 \alpha p$ ), merklich auseinander, da ja jeder Serie ein anderes  $m$  entspricht. Auch dies ist in vollkommener Übereinstimmung mit dem WOODSchen experimentellen Befund.

In allen Resonanzserien ohne antistokesches Glied ( $p = 0$ ) ist die Intensitätsverteilung praktisch die nämliche, insbesondere fallen auch dieselben Ordnungsnummern aus, wie das für die eine von ihnen aus Tab. 2 ersichtlich — z. B. Nr. 2; da die Emission dieser Serien teilweise von verschiedenen, wenn schon benach-



barten  $p'$ -Zuständen ausgeht und ihre Rotationsquantenzahlen zwischen 28 und 135 variieren, so sind also nicht diese ausschlaggebend, sondern das Fehlen einzelner Linien ist auf die Unwahrscheinlichkeit des Übergangs in den ihnen allen gemeinsamen Kernschwingungszustand des unerregten Moleküls (etwa  $p = 2$ ) zurückzuführen. Die an der entsprechenden Stelle des Spektrums zu erwartenden Linien der Serien mit einem antistokesschen Glied ( $\bar{p} = 1$ ) sind dagegen vorhanden und konnten gerade darum trotz ihrer geringen Intensität von LOMIS eingeordnet werden, weil sie dort nicht von den sehr viel kräftigeren Serien mit  $\bar{p} = 0$  überlagert werden; für die Serien mit einem antistokesschen Glied ist ja die Ordnungszahl jeder Linie um 1 höher als für die an der gleichen Stelle des Spektrums liegenden Serien ohne antistokessches Glied; wo also für diese die Linie  $p = 2$  liegen sollte, beobachtet man für jene die Linie  $p = 3$ . Ob auch hier wieder  $p = 2$  ausfällt, die mit  $p = 1$  der Serien ohne antistokessches Glied koinzidieren müßte, läßt sich wegen der Überlagerung durch die letzteren nicht angeben<sup>(476)</sup>. Bemerkenswert sind die außerordentlich hohen Werte von  $\bar{m}$  — bis zu 135 —, die in Tab. 3 auftreten: sie besagen, daß im unerregten normalen  $J_2$ -Dampf Moleküle mit Rotationsquantenzahlen bis zu 135 in merklicher Menge vorhanden sein müssen; dies ist nur dadurch möglich, daß diese Moleküle ein außerordentlich großes Trägheitsmoment  $J$  besitzen. Die aus den Fluoreszenzspektren herzuleitende Konstante  $B_0 = 0,037$  erlaubt es gemäß der Beziehung  $B = \frac{h}{8\pi^2 J}$ , das Trägheitsmoment zu berechnen; man erhält  $J_0 = 8 \cdot 10^{-38} \text{ g/cm}^2$ . Und so erhält man für die Rotationsenergie  $W_m = h \cdot B m(m + 1)$ , wenn  $m = 135$  gesetzt wird, nur etwa 0,08 Volt, d. h. das vierfache der mittleren Rotationsenergie bei Zimmertemperatur, so daß ein durchaus merklicher Prozentsatz aller Moleküle sich in diesem hohen Rotationszustand befindet.

Andererseits ist das Quant der Kernschwingungsenergie, das im wesentlichen ja durch die Größe von  $\nu_k$  gegeben ist, relativ groß, so daß die Mehrzahl der Moleküle kein oder höchstens ein Kernschwingungsquant im unerregten Zustand besitzen. Demnach werden Resonanzserien ohne antistokessches Glied oder allenfalls mit einem solchen die größte Intensität besitzen, wie das auch wirklich der Fall ist; eine Serie mit einem zweiten antistokesschen

Glied, die auch durch die grüne Hg-Linie hervorgerufen wird, ist sehr schwach und konnte bis jetzt noch nicht sicher eingeordnet werden. Erhitzt man dagegen den  $J_2$ -Dampf bei konstanter Dichte auf  $300^\circ$ , so nimmt diese Serie gegenüber den anderen an Helligkeit stark zu, es läßt sich dann sogar noch ein viertes und fünftes antistokessches Glied mit Sicherheit nachweisen, die vermutlich wiederum andern durch die grüne Hg-Linie oder einen ihrer Satelliten erregten Serien angehören<sup>(312)</sup>. Denn durch Temperaturerhöhung kann nicht die Intensitätsverteilung innerhalb eines einheitlichen Resonanzspektrums verändert werden, es kann nur die Helligkeit einer ganzen Serie abnehmen, die einer anderen wachsen, weil die entsprechenden Absorptionsanfangszustände ( $\bar{m}$ ,  $\bar{p}$ ) an Wahrscheinlichkeit verlieren oder gewinnen. Dem entspricht es auch, daß, wenn man das von einer monochromatischen Linie erregte Resonanzlicht durch eine auf Zimmertemperatur gehaltene Joddampfschicht hindurchgehen läßt, allein die antistokesschen und die ersten positiven Glieder absorbiert werden, die mehr nach Rot zu gelegenen Linien ( $p > 4$ ) aber praktisch ungeschwächt bleiben, was für das Auge ein deutliches Umschlagen der Fluoreszenzfarbe ins Rötliche zur Folge hat: Moleküle mit mehr als vier Kernschwingungsquanten sind bei  $20^\circ$  im unerregten Dampf praktisch nicht vorhanden. Erhitzt man den Dampf bei konstanter Dichte im Absorptionsgefäß auf  $300^\circ$ , so werden auch Linien von höherer Ordnung (sicher nachweisbar bis  $p = 6$ ) in steigendem Maße geschwächt<sup>(313)</sup>. Es folgt hieraus weiter, daß, wenn man die Fluoreszenz des Joddampfes mit weißem Licht erregt, ein Emissionsspektrum zustande kommt, das zwar dem Absorptionsspektrum ähnlich ist, aber weit linienreicher sein muß als dieses. Denn praktisch beginnen alle Absorptionslinien auf den Niveaus  $p = 0$  oder  $p = 1$  (Abb. 12), die Emissionslinien dagegen enden teilweise auf Niveaus mit sehr viel höheren  $p$ -Werten; somit ist auch der Schwerpunkt des gesamten Fluoreszenzspektrums gegen den des Absorptionsspektrums nach größeren Wellenlängen zu verschoben.

Erwärmt man den Dampf bei konstanter Dichte, so schlägt die Farbe der mit weißem Licht erregten Fluoreszenz von grün nach gelb um, d. h. der Schwerpunkt der Banden rückt noch weiter im Gebiet großer Wellenlängen<sup>(190)</sup>. Während ein solches Verhalten für das Absorptionsspektrum zu erwarten ist, weil ja die nun häu-

figer werdenden Übergänge von höheren  $p$ -Niveaus die Aufnahme kleinerer  $h\nu$ -Beträge erlauben, wird das gleiche für das Emissionsspektrum erst dann verständlich, wenn man die auf S. 42 angeführte Regel für die Übergangswahrscheinlichkeiten hinzunimmt, wonach von den höheren Anfangszuständen  $\bar{p}$  mit Vorliebe kleinere Erregungszustände  $p'$  und von diesen nun wieder vorzugsweise höhere Endzustände  $p$  erreicht werden, während die an sich auch möglichen Übergänge in die unteren Endzustände  $p$  relativ selten sind. Daß dagegen auf die Übergangswahrscheinlichkeiten die Temperatur als solche (d. h. der mittlere  $\bar{p}$ -Zustand der anderen unerregten Moleküle)<sup>1</sup> einen Einfluß haben kann, ist wenig wahrscheinlich, wenn allerdings auch nicht ganz unmöglich. Auf diese Frage wird im folgenden Kapitel noch einmal zurückzukommen sein.

Im sichtbaren Absorptionsbandensystem des Joddampfes sind, wenn schon weniger eingehend, auch noch die durch die beiden gelben Hg-Linien sowie durch verschiedene Linien des Cd, Zn, Cu und Na erregten Resonanzspektra untersucht worden<sup>(385)</sup>. Die beiden ersteren weisen mehrere antistokessche Glieder auf, sie sind daher bei Zimmertemperatur im Vergleich mit den von der grünen Hg-Linie ausgehenden Serien wenig intensiv, treten dagegen bei höherer Temperatur sehr viel stärker hervor<sup>(312)</sup>. Vergleicht man die in den verschiedenen Spektralgebieten hervorgerufenen Resonanzserien, so zeigt es sich, daß die Zahl der antistokesschen Glieder im Mittel um so größer wird, je langwelliger die erregende Linie ist; dies entspricht wiederum der Tatsache, daß die am meisten nach Violett zu gelegenen Bandengruppen des Absorptionsspektrums ausschließlich Übergängen aus dem schwingungslosen Normalzustand ( $\bar{p} = 0$ ) entspricht, während weiter nach dem Rot zu immer mehr auch größere  $\bar{p}$ -Werte der unerregten Moleküle mitwirken. Daß es sich hier um Mittelwerte handelt liegt daran, daß jede der erregenden Linien, wie das für 5461 ausführlich behandelt worden ist, mehrere Absorptionslinien, die verschiedenen

<sup>1</sup> Die Temperatur ist im Mittel allerdings für das einzelne Molekül auch noch durch seine Rotationsquantenzahl bestimmt, die ja im erregten und unerregten Zustand sich nur um  $\pm 1$  unterscheidet; doch scheint, wie aus den Angaben S. 53 hervorgeht, der Rotationszustand auf die Übergangswahrscheinlichkeiten der Kernschwingungszahl keinen wesentlichen Einfluß auszuüben.



Ein zweites Absorptionsbandensystem des Joddampfes liegt im Ultraviolett unterhalb von 2000 Å, in dem sich, wie OLDENBERG gezeigt hat, ebenfalls Resonanzspektren hervorrufen lassen; es gelang ihm dies unter anderen mit den Hg-Linien 1849 und 1943, der Bi-Linie 1903, der Zn-Linie 1900 Å (vgl. die letzte Vertikalreihe in Tab. 4). Mit der letzteren erhielt er eine Serie von 35 positiven und fünf negativen Gliedern (die Tabelle enthält nur die ersten 19 Linien des Spektrums); auch diese folgen innerhalb der Meßgenauigkeit der Gl. (6) mit  $\nu_0 = 52604$ ; daß insbesondere die Kernschwingungsfrequenz  $\nu_k$  für alle Resonanzspektra des sichtbaren und des ultravioletten Bandensystems praktisch denselben Wert (ca.  $214 \cdot \text{cm}^{-1}$ ) besitzt, ist ein Beweis dafür, daß beide Arten von Emissionsprozessen zum selben Endzustand führen, was auch kaum anders zu erwarten, da sie beide durch Absorption aus dem Normalzustand der Moleküle erregt werden. In Abb. 2 entspricht also die rechte Hälfte der schematischen Darstellung mit der Elektronenquantenzahl  $n''$  einer ultravioletten Resonanzserie des  $J_2$  (<sup>509</sup>, <sup>510</sup>).

Daß jedoch in Wahrheit die Verhältnisse bei den Joddampfmolekülen längst nicht so einfach liegen wie in dem Niveauschema der Abbildung, geht aus der Tatsache hervor, daß monochromatisches Licht, das in der ultravioletten Absorptionsbande des Dampfes absorbiert wird, neben der betreffenden charakteristischen Resonanzserie und an diese nach größeren Wellenlängen sich anschließend noch ein ganzes kompliziertes, ziemlich diffuses Bandenspektrum zur Emission anregt. Diese zuerst von McLENNAN beobachteten Banden erstrecken sich von etwa 2000 bis 4800 Å, sie bestehen aus zahlreichen Gruppen, die mit einer Schwingungszahldifferenz  $\sim 500\text{cm}^{-1}$  aufeinander folgen, und die teilweise auch wieder noch in Einzelbanden aufgelöst werden konnten (<sup>135</sup>, <sup>136</sup>). Das gesamte Aussehen der Banden scheint wesentlich unabhängig von der Wellenlänge der erregenden Linie zu sein, sie treten mit ungefähr gleicher Intensitätsverteilung auch bei elektrischer Anregung auf, im Absorptionsspektrum des Joddampfes fehlen sie (<sup>510</sup>). Sie bleiben auch noch mit voller Intensität erhalten bei Drucken und Temperaturen — in gesättigtem Dampf von  $326^\circ$  und bei Erhitzung dieses Dampfes auf  $1000^\circ$  — bei denen die Resonanzemission bei  $J_2$  längst vollkommen verschwunden ist. Zur Erklärung dieser Besonderheiten muß man wohl annehmen,

daß aus dem durch die ultraviolette Einstrahlung hervorgerufenen Erregungszustand ( $n''$ ) die Moleküle statt auf dem direkten Weg über irgendwelche in Abb. 12 nicht angedeutete Zwischenstufen ihre Energie unter — teilweise wohl ultraroter — Strahlung abgeben können, und daß das diffuse Bandenspektrum einem dieser stufenweisen Übergänge entspricht oder auch, daß eine vollständige Dissoziation der Moleküle als Zwischenprozeß eingeschaltet sein mag; das bei der Bandenemission erreichte Endstadium kann weder mit dem Erregungszustand  $n'$  identisch sein, da sonst ja gleichzeitig die bekannten grünen Jodbanden in der Emission beobachtet wurden, noch auch mit dem Normalzustand  $n$  — wegen des Fehlens der Banden im Absorptionsspektrum.

Bei konstanter Dichte ist die Fluoreszenzfähigkeit des Joddampfes (abgesehen von der früher besprochenen spektralen Intensitätsverschiebung) für die sichtbaren Banden von der Temperatur weitgehend unabhängig; sie nimmt erst ab, wenn Temperaturen erreicht werden, bei denen der Dampf merklich zu dissoziieren beginnt<sup>(301)</sup>. Dieses Verhalten findet sich naturgemäß bei allen im folgenden zu behandelnden Spektren wieder, die von mehratomigen Molekülen herrühren. Dagegen tritt eine Dissoziation der Moleküle durch Aufnahme von strahlender Energie sehr oft selbst dann nicht ein, wenn die absorbierte Energie die Dissoziationsarbeit um ein vielfaches übersteigt. So beträgt diese für das Jodmolekül nur 1,4 Volt, während der Wert von  $h\nu$  für die Wellenlängen der grünen Resonanzlinien über 2 Volt, für die ultravioletten Resonanzlinien sogar mehr als 6 Volt ergibt. Es muß also die spontane Übertragung der wesentlich vom Leuchtelektron aufgenommenen Energie auf den Dissoziationsvorgang als verbotener Übergang angesehen werden. Nur wenn der beim Absorptionsprozeß von der Kernschwingung aufgenommene Energieanteil zur Dissoziation ausreicht, kann diese als direkte Folge von Einstrahlung auftreten. Dem entspricht nach DYMOND die Lichtabsorption in einer an die kannelierten Banden des Joddampfes sich anschließenden kontinuierlichen Bande im Blaugrün (unterhalb 4995 Å): Licht, das in dieser Bande absorbiert wird, ist nicht imstande, Fluoreszenz zu erregen, ob es tatsächlich Dissoziation hervorruft, ist experimentell noch nicht sichergestellt.

### § 3. Resonanzspektra anderer homoeopolarer zweiatomiger Elemente.

Nachdem im vorangehenden Paragraphen die bei der Beobachtung der Joddampffluoreszenz gewonnenen Ergebnisse ausführlich — auch vom theoretischen Gesichtspunkt — diskutiert worden sind, lassen sich die anderen in diesen Zusammenhang gehörenden Spektra kürzer behandeln, da sie in allen wesentlichen Punkten kaum etwas prinzipiell Neues liefern. Wenn die hier angenommene Theorie in ihren Grundlagen zutrifft, so steht zu vermuten, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen zum mindesten alle zweiatomigen Moleküle analoge Erscheinungen aufweisen wie  $J_2$ ; nur muß, wie weiter unten gezeigt werden soll, die Dampfdichte vor allem bei stark elektronegativen Elementen evtl. sehr niedrig gewählt werden. Am Brom konnte WOOD nur bei tiefen Temperaturen (ca.  $-50^\circ$ ) und entsprechend geringem Sättigungsdruck eine schwache Fluoreszenz nachweisen, zur spektralen Analyse reichte die Lichtstärke nicht aus. DAURE konnte zum mindesten feststellen, daß das Erregungsgebiet der Fluoreszenz mit den kannelierten Absorptionsbanden der  $Br_2$  zwischen 5100 und 5600 Å zusammenfällt, während das Emissionsgebiet beträchtlich weiter nach großen Wellen zu sich erstreckt (262, 376).

An den Dämpfen von Schwefel, Selen, Tellur beobachtete STEUBING und nach ihm DIESTELMEIER bei Erregung mit dem spektral unzerlegten Licht verschiedener Funken sowie des Eisen- und Kohlenbogens ein aus kannelierten Banden bestehendes Fluoreszenzspektrum, daß sich nach größeren Wellen an die ähnlich gebauten Absorptionsbanden anschließt und sich mit ihm teilweise überlappt. Neuere Untersuchungen von ROSEN zeigen, daß auch hier gerade wie beim Jod die durch weißes Licht erregten Fluoreszenzspektren im wesentlichen eine Umkehr der Absorptionsbanden darstellen, die sie nach großen Wellen hin aber noch weiter fortsetzen (vgl. Tab. 5) (218, 36, 37, 562).

Tabelle 5. Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbanden von  $S_2$ ,  $Se_2$  und  $Te_2$ .

	$S_2$	$Se_2$	$Te_2$
Absorption	2548—4000	3238—4180	3831—6200
Fluoreszenz	2800—5650	3500—4910	4200—6600

Die genannten älteren Autoren waren der Meinung, daß die Erregung der Fluoreszenz von S, Se und Te mit monochromatischem Licht nicht möglich sei, sondern daß das Spektrum des primären Lichtes annähernd das ganze Absorptionsgebiet bedecken muß, um merkliche Intensitäten in der Emission zu erhalten. Dabei erhielten sie aber je nach der Art der verwandten Lichtquelle (Bogen zwischen Fe-, Ag-, Zn-, Kohle-Elektroden) Fluoreszenzspektra von deutlich ungleicher Zusammensetzung, und auch einige andere von ihnen mitgeteilte Beobachtungen ließen es kaum zweifelhaft erscheinen, daß man es hier gerade wie im  $J_2$ -Dampf bei Einstrahlung von weißem Licht lediglich mit der Superposition zahlreicher monochromatisch erregter Resonanzspektra zu tun hat. Tatsächlich ist es ROSEN gelungen, bei Verwendung einer Hg-Lampe als Lichtquelle in den drei Dämpfen Resonanzspektra hervorzurufen, die in jeder Beziehung denen des Jods analog waren. Ungefähr gleichzeitig sind EHRENFUCHT<sup>(388)</sup> und RAKOWICZ-POGORZELSKA<sup>(550)</sup> bei Untersuchung des Selen- und Tellurdampfes zum selben Resultat gelangt. Die verschiedenen Hg-Linien, mit denen ROSEN Resonanzspektra zu erzeugen vermochte, sind in Tab. 6 zusammengestellt, ebenso die in jeder

Tabelle 6. Resonanzspektra in  $S_2$ ,  $Se_2$  und  $Te_2$  bei Erregung mit Hg-Bogen.

Dampf	Schwefel		Selen			Tellur			
	Erregende Linie ( $\lambda$ )	—	+	$\lambda$	—	+	$\lambda$	—	+
	2968 <sup>1</sup>	?	?	3650	4	7	4046	0	16
	3022 <sup>1</sup>	?	?	3655	3	4	4359	4	34
	3126 <sup>1</sup>	?	?	4046	4	11	5461	8	3
	3132	2	20	4078	3	3			
				4359	10	6			

Serie beobachtete Zahl antistokesscher und positiver Glieder (durch — und + gekennzeichnet).

Die sämtlichen Resonanzspektra eines Elements lassen sich nach Einführung der rationellen Numerierung, bei der in der

<sup>1</sup> Die von diesen Linien ausgehenden Resonanzserien überlagern sich derart, daß sie nicht mit Sicherheit getrennt werden konnten.



Regel die erregende Linie nicht die Ordnungszahl 0 erhält, jeweils durch eine einzige Formel<sup>1</sup> wiedergeben, nämlich für:

$$\begin{aligned} \text{S}_2: \nu &= \nu_0 - 724,5 p + 2,91 p^2, \\ \text{Se}_2: \nu &= \nu_0 - 397,5 p + 1,32 p^2, \\ \text{Te}_2: \nu &= \nu_0 - 250,4 p + 0,53 p^2. \end{aligned}$$

Gerade die Aufstellung dieser Gleichungen, deren gute numerische Übereinstimmung mit den Beobachtungen nicht nur an den Resonanzspektren, sondern auch bei der Analyse der gesamten Kantenserien geprüft werden konnte, gestattete es ROSEN, den erregenden Linien ihre Ordnungszahl zuzuweisen. Allein die Zahl der beobachteten antistokesschen Glieder würde hierzu nicht ausreichen, da bei deren meist geringen Intensität sehr wohl einige der Feststellung entgehen können, sie liefert vielmehr nur eine untere Grenze. So wurden z. B. im Selendampf für die erregenden Linien 3655 und 4078 die Ordnungszahlen  $p = 3$  bzw. 7 berechnet, während die Zahl der sichergestellten antistokesschen Glieder in beiden Fällen 3 betrug; man muß demnach für die zweite Serie die Existenz von vier weiteren antistokesschen Linien annehmen, die sich wegen zu kleiner Lichtstärke der Beobachtung entzogen. Die erregenden Linien überdecken auch hier wieder eine ganze Reihe von eng benachbarten Absorptionslinien, jeder von ihnen entspricht in der Emission ein Dublett von anderem Abstand, und so bestehen die Resonanzspektra abermals nicht aus einfachen Linien, sondern aus Linienkomplexen, die aus der Hauptlinie (bzw. einer nicht auflösbaren Zentralgruppe) und den verschiedenen Begleitern gebildet werden. Für die durch die Hg-Linie 4359 Å ausgelöste Resonanzserie des Tellurdampfes konnte man drei der Begleitlinien durch einen großen Teil des Spektrums hin verfolgen, ihr Abstand von der Zentralgruppe beträgt in der Frequenzskala 9, 18 und 34  $\text{cm}^{-1}$ , d. h. die  $\Delta\nu$  stehen in einem angenähert ganzzahligen Verhältnis (1:2:4), wie das nach der

<sup>1</sup> An Stelle der in der theoretischen Formel (5) S. 45 halbzahligen Werte  $p + \frac{1}{2}$  reicht bei der vorhandenen Meßgenauigkeit in allen Fällen für die Darstellung von Resonanzserien die bequemere Schreibweise mit ganzzahligen Laufzahlen  $p$  aus, wie ja auch die von WOOD angeführten  $p^*$  ganzzahlig waren. Nur dort, wo es sich um die vollständige Analyse der Bandensysteme handelt, wie sie z. B. von LOOMIS für die  $J_2$ -Banden durchgeführt wurde, findet man bessere Übereinstimmung bei Erhöhung aller  $p$ -Werte um  $\frac{1}{2}$ .

am Beispiel des Joddampfes ausführlich behandelten Theorie der Fall sein soll.

Die Intensitätsverteilung zwischen den einzelnen Gliedern einer Serie ist bei allen untersuchten Spektren der drei Dämpfe sehr ungleichmäßig, was um so mehr zu erwarten ist, als es sich in Wahrheit ja stets um Überlagerung mehrerer Linien handelt; das Maximum der Helligkeit liegt immer in der Nähe der erregenden Linie, fällt jedoch nicht immer mit dieser zusammen — so ist in der mit  $3022 \text{ \AA}$  hervorgerufenen Serie des Schwefels die erste positive Linie kräftiger als die erregende, in manchen Fällen (bei Erregung mit  $5461 \text{ \AA}$  im Tellurdampf z. B.) sind die antistokesschen Glieder nicht nur an Zahl sondern auch an Intensität den Gliedern mit positiver Ordnungsnummer überlegen. Im allgemeinen gibt ROSEN an, daß entsprechend seiner Einordnung der verschiedenen Resonanzserien in das gesamte Bandenspektrum auch hier wieder Übergänge zwischen kleinen  $p$  und großen  $p'$  bzw. zwischen großen  $p$  und kleinen  $p'$  die größte Wahrscheinlichkeit besitzen.

In der Fluoreszenz des Selens scheint neben dem in Tab. 5 angegebenen Bandensystem ähnlich wie beim Jod noch eine zweite Bandengruppe im kurzwelligeren Teil des Spektrums nachgewiesen zu sein. Zumindesten ist von DIESTELMEIER bei Bestrahlung mit dem Licht eines Eisenbogens in der Emission des Selendampfes eine Bandengruppe in der Nähe von  $3000 \text{ \AA}$  beobachtet worden, die bei Einschalten einer Glasplatte in den Strahlengang des erregenden Lichtes verschwindet. Diese Banden dürften zu dem System gehören, das McLENNAN und WALERSTEIN in gesättigtem Selendampf bei  $325^\circ$  durch die unzerlegte Strahlung eines Hg-Bogens hervorriefen und das sich von  $2229 \text{ \AA}$  bis ins Sichtbare erstreckt <sup>(489)</sup>.

In zweifacher Hinsicht bestehen in bezug auf ihre Fluoreszenz-erregbarkeit wesentliche Unterschiede zwischen dem Joddampf und den Elementen der 6. Vertikalreihe im periodischen System: der Joddampf ist (abgesehen von der erst bei sehr hohen Temperaturen beträchtlich werdender Dissoziation) stets zweiatomig; seine Leuchtfähigkeit ist daher innerhalb weiter Grenzen nur wenig von der Temperatur abhängig; die Dämpfe von S, Se, Te dagegen kommen auch in mehratomigen Modifikationen vor, die sich je nach Temperatur und Dichte ins Gleichgewicht setzen, und da

die hier behandelten Bandenspektren ausschließlich den zweiatomigen Molekülen zuzuschreiben sind, ist ihre Intensität wesentlich durch die Wahl der genannten Parameter bedingt. So ist bei konstant gehaltenem niedrigem Druck ( $p \approx 10^{-1}$  mm) die Fluoreszenzhelligkeit durch die in Tab. 7 angegebene Beziehung mit der Temperatur verknüpft.

Tabelle 7. Fluoreszenzhelligkeit bei  $p = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-1}$  mm Hg.

	S <sub>2</sub>	Se <sub>2</sub>	Te <sub>2</sub>
Eben erkennbar . . .	150°	350°	400°
Wächst bis . . . . .	400°	600°	800°
Etwa konstant bis . .	600°	800°	--
Nimmt ab oberhalb von	650°	--	---

Umgekehrt wird bei konstant gehaltener günstigster Temperatur die Fluoreszenz bei einem Druck von  $10^{-3}$  mm nachweisbar, nimmt dann etwa proportional der Dichte zunächst als „Volumenfluoreszenz“ zu, um sich bei etwa 1 mm immer mehr an die Eintrittsstelle des erregenden Lichtes zusammenzuziehen; dort bleibt sie als Oberflächenfluoreszenz bis zu sehr viel höheren Drucken (mindestens 250 mm im Schwefel, 50 mm im Selen, 30 mm im Tellur) erhalten, während, wie weiter unten zu besprechen sein wird, die Fluoreszenz des Joddampfes immer nur als Volumenleuchten in die Erscheinung tritt und bei höheren Drucken vollkommen ausgelöscht wird. Da die einzelnen zur Erregung von Resonanzspektren verwandten Hg-Linien sehr ungleiche Absorbierbarkeit in jedem der Dämpfe besitzen, je nachdem nämlich der sie kennzeichnende Absorptionsprozeß von einem Niveau mit  $\bar{p} = 0, 1, 2, \dots$  seinen Ausgang nimmt, so tritt auch der Zustand der „Oberflächenresonanz“ für die verschiedenen Serien in ein und demselben Dampf bei ganz ungleichen Drucken ein. So erreicht z. B. im Tellurdampf die durch die Linie 5461 Å verursachte Volumenfluoreszenz erst beobachtbare Intensität bei einem Druck von 10 mm, bei dem die von der Linie 4359 Å ausgehende Serie praktisch nur mehr als Oberflächenleuchten existiert<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Das entspricht durchaus den weiter oben für die Resonanzlinienspektren des Tl beschriebenen Beobachtungen.

Von anderen elektronegativen Dämpfen zeigen Arsen und Phosphor bei sehr geringer Dichte und hoher Temperatur, wenn sie mit dem Lichte des Eisenbogens erregt werden, ebenfalls sichtbare Fluoreszenz. Bei Einstrahlung der Hg-Linie 2537 fand ROSEN im Arsendampf ein sehr lichtschwaches Resonanzspektrum, das aus einem antistokeschen und vier positiven Gliedern mit einer ungefähren Schrittweite von  $420 \text{ cm}^{-1}$  bestand (37, 562).

Die Absorptionsbanden des unerregten Sauerstoffs, der ja im periodischen System derselben Vertikalreihe angehört wie Schwefel, Selen und Tellur, liegen noch weiter im Ultraviolett, unterhalb  $1900 \text{ \AA}$ ; es besteht wohl kein Zweifel, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen auch in ihnen Resonanzfluoreszenz hervorgerufen werden kann, doch wäre dabei vor allem darauf zu achten, daß weder die erregende noch die sekundäre Strahlung in zwischenliegenden Luftschichten absorbiert werden können. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die von STEUBING als Fluoreszenz des  $\text{O}_2$  gedeutete Erscheinung, die bei Durchstrahlung der atmosphärischen Luft mit dem kurzwelligsten Licht eines Hg-Bogens beobachtet wird, auf eine andere Weise erklärt werden muß. Nach E. SCHMIDT handelt es sich in Wahrheit dabei um die Absorptionsbanden des  $\text{O}_2$ , die auf dem kontinuierlichen Hintergrund der Hg-Lampenstrahlung sich abheben (215, 576). Dagegen vermochte OLDENBERG bei Anregung mit äußerst kurzwelligem Licht ( $\lambda$  vermutlich  $< 1500 \text{ \AA}$ ) in  $\text{O}_2$  von niedrigem Druck eine ziemlich kräftige sichtbare Fluoreszenzemission festzustellen, über deren spektrale Zusammensetzung oder Zugehörigkeit zu einem bestimmten Erregungszustand des Moleküls er jedoch keine weiteren Angaben macht (312, 313).

Auch im  $\text{N}_2$  von niedrigem Druck ( $p = 0,5 \text{ mm Hg}$ ) beobachtete OLDENBERG bei Verwendung der gleichen erregenden Lichtquelle eine Anzahl dem normalen Stickstoffmolekül zugehörige Banden, und zwar immer komplette Bandensysteme (nicht Resonanzserien!) zwischen  $3700$  und  $4700 \text{ \AA}$ . Einige  $\text{N}_2$ -Banden — allerdings von anderer Wellenlänge als die von OLDENBERG beschriebenen — konnten WOOD und MEYER sogar in atmosphärischer Luft durch das Licht von kräftigen Funken zwischen Al- oder Cu-Elektroden hervorrufen, die erregende Wellenlänge dürfte auch hier wieder unter  $1500 \text{ \AA}$  liegen. Es handelt sich dabei um die Emission der  $\text{N}_2$ -Banden  $3369$ ,  $3536$  und  $3778 \text{ \AA}$ ,

von denen die letzte allerdings nur im gereinigten Stickstoff (bei Abwesenheit von  $O_2$ ) mit größerer Intensität hervortritt (<sup>260, 141, 142, 277</sup>).

#### § 4. Resonanzspektra der Alkalimetalle.

In einer ganzen Reihe von Metaldämpfen, die früher als streng einatomig galten, wurde das Vorkommen mehratomiger Moleküle erst durch die Untersuchung ihrer Fluoreszenz- und der zugehörigen Bandenabsorptionsspektren nachgewiesen. Schon WIEDEMANN hatte gefunden, daß, wenn man Na-Dampf nicht zu geringer Dichte mit weißem Licht (Sonnenlicht) bestrahlt, eine intensive grünliche Fluoreszenz entlang dem ganzen erregenden Strahlenbündel auftritt. Bei Betrachtung durch ein Spektroskop zerfiel das Leuchten in eine kannelierte Bandengruppe in Grün und eine zweite Gruppe vom Rot bis ins Orange; daneben traten mit großer Intensität die *D*-Linien hervor. Im selben Spektralgebiet zeigt auch das Absorptionsspektrum des Dampfes außer den Hauptserienlinien kannelierte Banden von analoger Struktur. WOOD hat diese Banden mit stark auflösenden Spektralapparaten eingehend analysiert und an ihnen bei Einstrahlung von monochromatischem Licht das Phänomen der Erregung von Resonanzspektren zuerst entdeckt (<sup>254, 276</sup>). Er schrieb — entsprechend dem damaligen Stande der Wissenschaft — sowohl die Gruppen im Blaugrün als die im Orange dem Na-Atom zu. Später konnte aber DUNOYER zeigen, daß das Auftreten der Banden im Sichtbaren nicht stets für den Na-Dampf charakteristisch ist; durch sehr sorgfältige Reinigung des Ausgangsmaterials — wiederholte fraktionierte Destillation im Vakuum unter schließlicher Verwendung allein der mittleren Fraktion — gelang es ihm anscheinend, sie ganz zum Verschwinden zu bringen, so daß auch bei Erregung mit weißem Licht nur reine *D*-Linienfluoreszenz nachzuweisen war (<sup>40</sup>). Ein Teil der DUNOYERSCHEN Reinigungsverfahrens besteht nun sicher im Abdestillieren des stets im technischen Na als Verunreinigung enthaltenen K. Daß aber das Auftreten der Banden im Orange durch das gleichzeitige Vorhandensein von Na- und K-Atomen im Dampfraum bedingt wird, ist, nachdem es schon durch Beobachtungen von R. LADENBURG sehr wahrscheinlich gemacht worden war, in neuerer Zeit wieder-

holt nachgewiesen worden (<sup>541</sup>). Noch früher hatte schon BEVAN das Erscheinen neuer Banden im Absorptionsspektrum von Cs-K-Gemischen aufgefunden. Abb. 17 zeigt drei Aufnahmen von Fluoreszenzspektren, die unter ganz gleichen Bedingungen bei Erregung mit dem Licht eines Kohlenbogens gemacht wurden, wobei die auf 300° erwärmte Resonanzlampe einmal möglichst reines Na, einmal gereinigtes K und einmal ein äquimolekulares Gemisch von Na und K enthielt. Obwohl „Verunreinigungsspektren“ (vor allem in „reinem K“ die *D*-Linien) auf allen drei Aufnahmen wahrzunehmen sind, ist doch unverkennbar das Na durch die Banden im Blaugrün (4600–5500 Å) und sehr viel schwächeren Banden im Rot (6000–7000 Å), das K durch die Banden im äußersten Rot ( $\lambda > 6200$  Å) charakterisiert, während die Banden im Orange, in unmittelbarer Umgebung der *D*-Linien (5200–6200 Å), nur im K-Na-Gemisch beträchtliche Intensität annehmen. Wenn aber dementsprechend diese Banden einem K-Na-Molekül zuzuschreiben sind, so scheint es am natürlichsten, die beiden anderen Bandengruppen von einem K<sub>2</sub>- bzw. Na<sub>2</sub>-Molekül herzuleiten. Die relative Konzentration der zweiatomigen Moleküle, die zum Auftreten der entsprechenden Absorptionsbanden ausreicht, muß dabei so gering sein, daß sie bei der Messung des Dampfdruckes keine Rolle spielt.

Es bleibt dann aber noch die Frage zu beantworten, wieso DUNOYER im Na-Dampf auch die grünen Fluoreszenzbanden zu unterdrücken vermochte, ein Experiment, das allerdings anscheinend bis jetzt noch nicht mit sicherem Erfolg wiederholt werden konnte. DUNOYER selbst neigte zu der Ansicht, daß diese Banden mit der Anwesenheit organischer Verbindungen, schwer flüchtiger Öle, zusammenhängen, die von der Aufbewahrung des Ausgangsmaterials unter Benzol stets in geringer Menge im Na okkludiert seien. Die Unhaltbarkeit dieser Erklärung erhellt aus der Tatsache, daß die Banden mit großer Intensität auftreten, wenn man das Na durch Erhitzen von Na-Azid (NaN) im Vakuum herstellt (Abb. 17*d*): hier ist das Ausgangsmaterial wohl mit K verunreinigt, irgendwelche Stickstoffverbindungen mögen übrigbleiben, sicher aber keine organischen Dämpfe der genannten Art. Denkbar wäre es vielleicht, daß der sehr schwer ganz aus den Alkalimetallen zu entfernende Wasserstoff oder Quecksilber, das, wie neuere Untersuchungen von HUGHES und POINDEXTER schon

bei Zimmertemperatur von ihnen in großer Menge aufgenommen wird, eine Rolle spielen, möglicherweise nicht durch die Bildung von Alkali-Wasserstoff- oder -Quecksilberverbindungen, sondern durch eine Art katalysatorischer Wirkung. Bis eine weitere Klärung möglich ist, scheint es jedenfalls heute die größte Berechtigung zu besitzen, wenn man die Banden zweiatomigen Molekülen der Alkalimetalle selbst zuschreibt. Da die Banden sich ziemlich

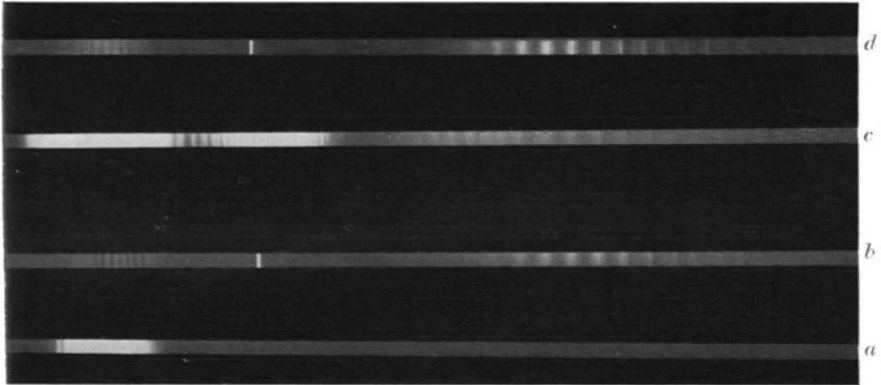


Abb. 17. Bandenfluoreszenz in K- und Na-Dampf bei  $300^{\circ}$ , erregt mit weißem Licht. *a* reines K, *b* reines Na, *c* K-Na-Gemisch, *d* reines Na aus NaN.

eng an die Hauptserienlinien der Atome anschließen, müssen die entsprechenden Elektronenbahnen im Atom und Molekül sehr ähnliche Energieinhalte besitzen.

Indem die Fluoreszenzhelligkeit der Molekülbanden des Kaliums als ein Maß für die in Volumeneinheit vorhandenen Moleküle angenommen wurde, ließ sich durch Variation der Temperatur des gesättigten Dampfes sowie des Dampfes bei konstantem Druck die Bildungswärme der  $K_2$ -Moleküle bestimmen. Sie ergab sich zu etwa  $14000 \text{ cal/mol}$  (ca.  $0,6 \text{ Volt}$ ) <sup>(368)</sup>.

Aus der Feinstruktur der Absorptionsbanden, die leichter mit großer Dispersion aufzunehmen sind, hat ferner H. S. SMITH die Trägheitsmomente der hypothetischen Moleküle und dann unter Einsetzung der bekannten Atomgewichte die Kernabstände, die ihrerseits gleich der Summe der Atomradien  $r$  sein sollten, berechnet. Die Resultate, die in Tab. 8 wiedergegeben sind, stimmen, was die  $r$ -Werte betrifft, mit den sonst angenommenen

ziemlich gut überein; die zweite, eingeklammerte Zahl für KNa ist durch Einsetzen der aus den  $K_2$ - und  $Na_2$ -Banden erhaltenen Werten für die  $r$  gewonnen: auch sie fällt ziemlich gut mit dem aus der KNa-Bande direkt errechneten Wert zusammen.

Tabelle 8. Trägheitsmoment  $J$  und Kernabstand ( $r_1 + r_2$ ) zweiatomiger Alkalimoleküle aus der Bandenfeinstruktur berechnet.

	$K_2$	$Na_2$	K—Na	
$J \cdot 10^{39}$	18,4	2,5	6,6	(6,45)
$r_1 + r_2 \cdot 10^8$	3,07	1,25	2,14	
Schrittweite $\Delta\nu$	92	158,5	125	

Was nun die Erregung des (nicht gereinigten) Na-Dampfes mit monochromatischem Licht angeht, so bedeckt infolge der großen Dichte der Absorptionslinien auch wieder so ziemlich jede Spektrallinie des in Frage stehenden Spektralgebietes, wie sie von zwischen beliebigen Metallelektroden übergehenden Bogen geliefert wird, eine oder mehrere Absorptionslinien und ruft die Emission einer Resonanzserie hervor. Eine solche Serie verläuft entweder ganz in der blaugrünen oder ganz in der roten Bandengruppe, von denen allerdings nur die erste Gegenstand genauerer Untersuchung gewesen ist. Da für alle Resonanzspektra die Schrittweite  $\Delta\nu$  annähernd den gleichen Wert besitzt, so folgt, daß, wenn das erregende Funkenlicht gleichzeitig mehrere Frequenzen enthält, z. B. aus einem Triplet besteht, sich dieses Triplet mit geringfügigen Verschiebungen über das ganze Resonanzspektrum hin wiederholt. Das gilt z. B. für die Erregung mit dem grünen Magnesiumtriplett 5167,4—5172,9—5183,7 Å: die von der mittleren Komponente ausgelöste Serie ist in Tab. 9 mitgeteilt, die Zahlen der letzten Horizontalreihe sind dabei berechnet nach der Formel:

$$\nu = 19329 - 142,3 p^* + 0,845 p^{*2}.$$

Nach LOOMIS gelangt man hier ebenfalls durch Einführung „rationeller“ Zählung zu einer einheitlichen Darstellung aller beobachteten Resonanzspektra; die entsprechende Gleichung lautet:

$$\nu = \nu_0 - 158,5 p + 0,73 p^2 \quad (477).$$



Tabelle 9. Resonanzspektrum des Na-Dampfes bei Erregung mit der Mg-Linie 5172,9.

$p^*$	-6	-5	-4	-3	-2	-1
$\lambda$	4946	4984	5022	5060	5098	5136
$\frac{1}{\lambda}$ { gemessen	20219	20064	19912	19763	19615	19470
$\frac{1}{\lambda}$ { berechnet	20214	20062	19912	19764	19617	19472

$p^*$	0	+1	+2	+3	+4
$\lambda$	5173	5212	5250	5288	5327
$\frac{1}{\lambda}$ { gemessen	19329	19187	19048	18911	18773
$\frac{1}{\lambda}$ { berechnet	19329	19188	19048	18910	18774

Auch eine Dublettstruktur hat WOOD in einigen Resonanzserien des Na-Dampfes feststellen können, so bei Erregung mit der Cd-Linie 5086 und mit der Cu-Linie 5106; der Dublettastand beträgt in beiden Fällen etwa 6 Å. Die Zahl der antistokesschen Glieder ist im allgemeinen außerordentlich groß, häufig größer als die der Glieder mit positiver Ordnungszahl; schon aus dem in Tab. 9 gegebenem Beispiel ist dies ersichtlich, in dem durch die langwelligste Komponente des Mg-Tripletts ausgelösten Spektrum stehen sogar neun Glieder der ersten Art nur drei Glieder der zweiten Art gegenüber. Auch sind häufig die antistokesschen Glieder in der Emission kräftiger als selbst die mit der erregenden Linie koinzidierende R.-Linie (so bei Erregung mit der Li-Linie 4972 Å das erste antistokessche Glied  $\lambda = 4934$  Å). Vermutlich erklärt sich das durch die relativ hohen Versuchstemperaturen (ca. 500°), bei denen WOOD gearbeitet hat; der etwas geringere Wert der Kernschwingungsquanten, wie er durch die Schrittweite der Resonanzserie gemessen wird (158 cm<sup>-1</sup> beim Na<sub>2</sub> gegenüber 214 cm<sup>-1</sup> beim J<sub>2</sub>), begünstigt ebenfalls das Vorkommen größerer  $\bar{p}$ -Werte in den optisch unerregten Molekülen.

In Tab. 10 sind von den zahlreichen durch WOOD und seine Mitarbeiter aufgenommenen Resonanzspektren diejenigen zusammengestellt, in denen die Zuweisung zu einer bestimmten anregenden Linie sich eindeutig feststellen läßt: die Regel, daß beim Übergang zu größeren Wellenlängen die relative Zahl der antistokesschen Glieder im Mittel zunimmt, findet sich wieder bestätigt.

Tabelle 10.

Erregende Linie	4800	4934	4971	5006	5153	5167	5173	5184	5209	5218
Zahl der antistokesschen Glieder	1	2	3	2	7	3	8	9	7	9
Zahl der positiven Glieder	14	10	6	7	6	1	2	3	3	2

Was die Intensitätsverteilung innerhalb der einzelnen Resonanzspektra bzw. die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Sprünge der Kernschwingungszahl ( $\bar{p} \rightarrow p'$ ) angeht, so gehört das  $\text{Na}_2$  nicht zu derselben Klasse wie die bisher besprochenen (Jod, Schwefel usw.), sondern es bildet ein Beispiel für den in § 1 als einen zweiten möglichen charakterisierten Fall der CONDONschen Theorie<sup>1</sup>; besonders deutlich wird das durch eine gleich zu Anfang von WOOD gemachte Beobachtung illustriert, die früher sehr schwer verständlich schien: bei Erregung mit Licht eines Spektralgebietes, das mit Hilfe eines Monochromaten mit breitem Spalt aus der Gesamtstrahlung einer Bogenlampe ausgewählt wurde, bestand das Fluorescenzspektrum aus zwei Teilen, von denen der eine mit dem erregenden Licht koinzidierte, während der andere, durch einen dunkeln Zwischenraum abgetrennt, bei größeren Wellenlängen lag; verschob man die Wellenlänge des erregenden Lichtes nach Rot zu, so wanderte der zweite langwelligere Teil des Emissionsspektrums nach Violett, bis sie sich schließlich in der Mitte vereinigten. Dem entspricht es wohl auch, daß die meisten monochromatisch im blaugrünen Teil des  $\text{Na}_2$ -Absorptionsspektrum erregten Resonanzspektra außer der — sich an die erregende Linie anschließenden — äquidistanten Linienfolge meist noch gegen längere Wellen zu ein System schwer entwirrbarer, sehr viel dichter beieinanderliegender schwächerer Linien aufweisen: diese gehören dann offenbar Übergängen nach den höchsten einander schon sehr eng benachbarten Kernschwingungsniveaus des unerregten Moleküls an.

In der roten  $\text{Na}_2$ -Bande sind nur zwei Resonanzserien beobachtet worden, erregt durch die beiden Lithiumlinien 6102 und 6708; die Schrittweite in diesen Serien ( $\nu_k$ ) besitzt den gleichen Wert wie in den Serien der blaugrünen Banden, d. h. beide Banden

<sup>1</sup> Vgl. S. 43.

gehören nicht nur dem gleichen Molekül an, sondern es wird auch für beide das Molekül im Emissionsprozeß in den gleichen Endzustand überführt; und da die Banden auch in der Absorption auftreten, ist dieser Zustand identisch mit dem der normalen unerrehten Moleküle. Die für die Emission der beiden Bandensysteme charakteristischen Erregungszustände dagegen dürften sich wohl durch ungleiche Elektronenquantenzahlen ( $n' \neq n''$ ) unterscheiden (276, 541).

Wie WOOD weiter zeigt, besitzt Na-Dampf auch im Ultraviolett, in der Umgebung des zweiten Hauptseriendublett (3303 Å) eine kannelierte Absorptionsbande, und Absorption von Licht in dieser Bande ruft eine Fluoreszenz hervor, die im selben Spektralgebiet liegt, bisher aber noch nicht genau untersucht, insbesondere noch nicht in Einzelbanden oder Linien aufgelöst worden ist. Die Emission der sichtbaren Banden 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 (259). Soll dies wirklich der Fall sein, so müssen auch in den fraglichen 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 auseinandergesogen werden. Dasselbe gilt natürlich für die Banden der anderen Alkalimetalle sowie einer Anzahl im weiteren noch zu besprechender Metalle.

In den gelben K-Na-Banden konnten bei Einstrahlung der beiden gelben Hg-Linien sowie der *D*-Linien Resonanzserien beobachtet werden, in der roten K-Bande bei Erregung durch die rote Zn-Linie 6362 Å. Die in diesen Spektren beobachteten Frequenzdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden Linien („Schrittweite  $\Delta\nu''$ “) sind in Tab. 8 mit eingetragen; überall findet sich die auch sonst für Resonanzspektra charakteristische unregelmäßige Verteilung der Intensität auf die einzelnen Linien wieder (272, 543).

Die Fluoreszenz des Rubidiums ist bisher nur bei Erregung mit weißem Licht untersucht worden: nach CARTER sowie nach

DUNOYER besteht das Emissionsspektrum aus drei Bandengruppen: eine im Rot, eine im Orange, eine im Grün. Bei tieferen Temperaturen herrscht die rote Bande vor, die sich von 6700 Å bis weit über 7100 Å hin erstreckt und aus zahlreichen Teilbanden bestehend mit der Absorptionsbande des Dampfes zusammenfällt; oberhalb von 300° tritt sie — vielleicht infolge von Selbstumkehr — immer mehr gegen die kurzwelligeren Banden zurück<sup>(32, 41)</sup>; nach den an K-Na-Gemischen gewonnenen Erfahrungen sind diese letzteren vielleicht (zum mindesten teilweise) nicht dem Rb selbst, sondern seiner Verbindung mit dem als Verunreinigung wohl stets vorhandenen K oder Na zuzuschreiben, die ja bei höheren Temperaturen aus den sich dann stark verfärbenden Glaswänden freigemacht werden.

Einer besonderen Erwähnung bedarf noch das Auftreten der *D*-Linien in der Fluoreszenz des Na bei Erregung mit weißem Licht. WOOD hat gezeigt, daß sie selbst dann im Emissionsspektrum vorhanden sind, wenn aus der Primärstrahlung alle Wellenlängen oberhalb 5400 Å sorgfältig ausgefiltert sind. Der hierbei wirksame Vorgang wird an anderer Stelle besprochen. Ganz sicher aber und vermutlich viel häufiger wird die *D*-Linienemission bei Einstrahlung von weißem Licht in gesättigten Na-Dampf von mehr als 260° von Frequenzen hervorgerufen, die sehr nahe mit den *D*-Linien koinzidieren. Das zeigen wiederum Filterversuche, bei denen diesmal alle Wellenlängen unter 5800 Å aus der erregenden Strahlung ausgeblendet waren. Aber auch durch typische *D*-Linienlichtquellen — etwa eine stark mit Kochsalz beschickte Flamme oder einen Na-Lichtbogen — wird im inneren einer Na-Dampf Wolke relativ hoher Dichte neben der eigentlichen Resonanz, die unter diesen Umständen nur als Oberflächeneffekt zu beobachten ist, ein *D*-Linien volumensfluoreszenz hervorgerufen; und diese ist allein vorhanden, wenn in der Emission der Primärlichtquelle infolge von Selbstumkehr die Linienmitte fehlt. Die Absorption der von der Linienmitte relativ weit entfernten Frequenzen im Na-Dampf könnte allenfalls durch Dopplereffekt extrem schnell bewegter Atome oder als Druckwirkung gedeutet werden (obwohl bei 300° der Sättigungsdruck des Na erst  $10^{-3}$  mm Hg beträgt und eine LORENTZsche Stoßverbreiterung noch vollkommen zu vernachlässigen ist). Nach den auf S. 34 mitgeteilten Überlegungen müßte aber, —

unabhängig von der zur Erregung dienenden Wellenlänge — bei der Resonanzreemission sich automatisch wieder die normale Intensitätsverteilung mit dem Maximum in der Linienmitte herstellen, und eine solche Resonanzlinie müßte durch die Dampfschicht, die sie zu durchsetzen hat, ehe sie ans Auge des Beobachters gelangt, stark geschwächt werden. Dies ist jedoch tatsächlich nicht der Fall, und daher muß auch die Fluoreszenzlinie beträchtlich größere Breite besitzen, als es der Absorptionslinie der normalen Atome zukommt (<sup>228</sup>). So wird man zu der Vermutung geführt, daß diese sehr verbreiterte *D*-Linienabsorption und -emission im Na-Dampf größerer Dichte einer Art mehratomiger, sehr locker gebundener Moleküle oder durch eine Art von Koppelung gestörter Atome („Quasimoleküle“) angehört, deren Konzentration gegenüber derjenigen der normalen Atome gering ist, in denen die Leuchtelektronen noch praktisch dieselben Bahnen beschreiben wie in jenen, und deren Lebensdauer als solche groß ist im Vergleich mit der mittleren Lebensdauer ihres erregten Zustandes.

### § 5. Fluoreszenzbanden anderer Metaldämpfe.

Zahlreiche andere Metaldämpfe, darunter auch viele, die gewöhnlich als einatomig gelten, bilden bei hinreichend hohem Dampfdruck zweiatomige Moleküle in so großer Zahl, daß sie sich durch Bandenabsorption und Fluoreszenz optisch bemerkbar machen. Gesättigter Bi-Dampf, dessen Atomresonanzspektrum auf S. 23 beschrieben wurde, besitzt bei 1300° ein Absorptionsbandensystem zwischen 4500 und 6500 Å, das in mehr als 4000 Linien aufgelöst werden konnte; in der mit einem Teil dieses Absorptionsspektrums koinzidierenden orangegelben Fluoreszenzemission vermochten NARRAJAN und ROW bei Einstrahlung von weißem Licht zwischen 5000 und 6600 Å 24 Teilbanden zu unterscheiden (<sup>553, 498</sup>); wie in anderen Fällen ist auch hier bei tieferen Temperaturen wesentlich der kurzwellige Teil des Bandensystems ausgebildet, und so fand McLENNAN bei 500° im durch Hg-Bogenlicht erregten Bi-Dampf lediglich eine Resonanzserie, die sich an die Hg-Linie 4359 anschloß (<sup>489</sup>)<sup>1</sup>. Ein Zusammenhang zwischen diesen Banden des hypothetischen Bi<sub>2</sub>-Moleküls und den wichtigsten

<sup>1</sup> Eine genauere Analyse des Spektrums fehlt noch.

Resonanzlinien des Atoms, die allerdings im nicht in die Untersuchung mit einbezogenen Teil des Spektrums liegen, läßt sich nicht erkennen, es sei denn, daß man die Banden mit der Linie 4723 in Verbindung bringen will, die bei hohen Temperaturen auch schon als Absorptionslinie eine Rolle spielen dürfte (vgl. Abb. 6, S. 23). Man wird auf diese Vermutung dadurch geführt, daß auch im Cd- und Hg-Dampf Absorptions- und Fluoreszenzbanden beobachtet werden, die sich fraglos an die Resonanzlinien der betreffenden Atome anschließen. Beim Cd handelt es sich um eine kannelierte Bande, welche die Resonanzlinie 2288 zu beiden Seiten umgibt: sie läßt sich durch Einstrahlung der verbreiterten (wohl auch stets selbstumgekehrten) Cd-Funkenlinie sowie durch eine Anzahl anderer in ihr Spektralgebiet fallender Funkenlinien zur Fluoreszenz erregen. Dabei findet KAPUSCINSKI, daß die Intensitätsverteilung in der Emissionsbande stark von der Wellenlänge der primären Strahlung abhängt, derart, daß die betreffende Linie selbst — seien es nun die Zn-Linien 2502 und 2558 Å oder die Cd-Linien 2573, 2749, 3261 Å — sich als scharf ausgeprägte Intensitätsmaxima auf dem kannelierten Grunde abheben. Daß es sich dabei nicht um eine bloße Streuung an den Gefäßwänden handelt, wurde durch Leerversuche sichergestellt und folgt vor allem aus dem Umstand, daß das Phänomen streng auf das Spektralgebiet der Bande beschränkt ist, während andere gleichzeitig im Primärlicht vorhandene Linien auf den Photogrammen nicht hervortreten (303, 449, 450, 451). Der Hg-Dampf besitzt ein fast das ganze Ultraviolett kontinuierlich überdeckendes Absorptionsspektrum, das bei nicht zu großer Dampfdichte in drei Teilgebiete zerfällt (214, 258, 306). Das eine schließt sich bei 2540 Å nach längeren Wellen zu an die Linie 2536,7 an, das andere umgibt die Linie 1849 Å symmetrisch, während das dritte sich etwa von 2346 bis 2100 Å erstreckt. Die beiden ersten Banden sollen, wie WOOD als erster vermutete, wieder in sehr lose gebundenen Hg<sub>2</sub>-Molekülen aus den Resonanzlinien der normalen Atome entstehen. Ihre Zugehörigkeit zu einem leicht dissoziierenden Molekül folgt nach Versuchen von FRANCK und GROTRIAN daraus, daß sie in der Absorption verschwinden, wenn der Dampf überhitzt wird: sie schätzen die Bildungswärme auf etwa 1000 cal/mol (292). Bei der größten erreichbaren spektralen Auflösung konnte bisher keinerlei Struktur in ihnen nachgewiesen

werden: infolge des hohen Atomgewichts von Hg dürfte das Trägheitsmoment der  $\text{Hg}_2$ -Moleküle so groß, der ihm umgekehrt proportionale Rotationsenergiequant so klein sein, daß die von den diskreten Rotationszuständen herrührende Feinstruktur verwischt wird, und wegen der sehr losen Bindung der Atome im Molekül folgen auch die Energieniveaus der Kernschwingung praktisch kontinuierlich aufeinander, es führt aber auch eine Steigerung der Kernschwingungsenergie mit großer Wahrscheinlichkeit zur Dissoziation: d. h. es fehlt eine deutliche Auflösung in Teilbanden oder Bandengruppen<sup>1</sup>. Bei Einstrahlung der verbreiterten Linie 2537 tritt die Bande bei 2540 Å auch in der Emission auf, ebenso bei Erregung mit der Aluminiumlinie 1855 Å der langwelligere Teil der Bande in der Umgebung von 1849 Å, allerdings stets in Verbindung mit einer Reihe weiterer Fluoreszenzbanden, deren Vorkommen vermutlich als Folge von Zusammenstößen zwischen den erregten Molekülen und anderen Atomen zu verstehen ist und die daher besser erst später besprochen werden sollen (593). Dasselbe gilt für die Bandenfluoreszenz des Cd.

Im Gegensatz zu diesen beiden Banden besitzt die dritte oben genannte, von STEUBING zuerst in Fluoreszenz beobachtete Hg-Bande eine deutliche Struktur, sie zerfällt an ihrem langwelligen Ende in eine Anzahl schmaler, linienartiger Teilbanden und ist daher vielleicht einer andersgearteten aber gleichfalls im kalten Hg-Dampf stets vorhandenen, vielleicht weniger lose gebundenen Molekülsorte zuzuschreiben — sie läßt auch keinerlei Zusammenhang mit einer charakteristischen Linie des Hg-Atoms erkennen. Sie wird nur durch Licht erregt, das dem eigenen Spektralbereich angehört, und zwar rückt innerhalb der Emissionsbande nach Beobachtungen von van der LINGEN und WOOD das Intensitätsmaximum desto mehr nach dem langwelligen Ende zu, je kürzere Wellenlängen die erregende Strahlung besitzt, gehört also bezüglich der Übergangswahrscheinlichkeiten in den Kernschwingungs-

---

<sup>1</sup> Nach Lord RAYLEIGH erstreckt sich diese Bande noch über die Resonanzlinie hinaus bis 2535,9 Å; dann wäre die sonst als kurzwellige Begrenzung angegebene Wellenlänge bei 2540 Å, die gelegentlich — so auch von RAYLEIGH — als eine „Linie“ bezeichnet wird, aber im Serienspektrum des Hg keinen Platz findet, wohl doch als eine besonders scharfe und kräftige Kante einer Teilbande dieses sonst nicht aufzulösenden Bandensystems anzuspochen.

quanten ( $\bar{p} \rightarrow p'$ ) zu derselben Klasse wie die blaugrüne Bande des  $\text{Na}_2$ . Endlich hat WINANS in einem Gemisch von Zn- und Hg-Dampf bei Erregung mit Licht des Spektralbereiches um 2536 Å die Emission zweier Banden beobachtet mit Maximis bei 3900 und 2770 Å; die erste glaubt er mit einer von HULTHEN dem  $\text{HgH}$  zugeschriebenen Bande identifizieren zu können, die andere, die eine Andeutung von Feinstruktur erkennen läßt, gehört sicher einem Hg-Zn-Molekül an, da sie nur bei Anwesenheit beider Metalle, und zwar — bei konstant gehaltenem Hg-Druck — mit dem Zn-Druck proportional wachsender Intensität auftritt<sup>(627)</sup>. Ob sie auch im Absorptionsspektrum vorhanden ist, wird nicht angegeben: so läßt sich über den vermutlichen Anregungsmechanismus nichts aussagen — nach der Meinung von WINANS handelt es sich um eine Energieübertragung durch Stöße zweiter Art (vgl. fünftes Kapitel).

## § 6. Resonanzspektra heteropolarer Moleküle.

MCLENNAN hat als erster an den Dämpfen von Hg-Jodid und Kaliumjodid bei Temperaturen über 300° durch Einstrahlung kurzwelligen ultravioletten Lichtes eine Fluoreszenzemission hervorgerufen, die zum Teil wohl mit den von ihm beobachteten „diffusen“ Jodbanden zusammenfiel, daneben aber eine Anzahl neuer charakteristischer enger Teilbanden aufwies, so beim  $\text{HgJ}_2$  im Gebiet zwischen 3600 und 4360 Å, beim KJ zwei Bandengruppen, die eine von 2940 bis 3075, die andere von 3340 bis 4047 Å; einen eindeutigen Zusammenhang zwischen diesen Bandenfolgen und der Wellenlänge des bei diesen Versuchen nicht spektral zerlegten Lichtes konnte nicht festgestellt werden<sup>(136)</sup>. Dagegen erhielten FRANCK und KUHN im Dampf von AgJ, der bei ca. 800° (Sättigungsdruck zwischen 0,1 und 1 mm) ein kanneliertes Bandenabsorptionsspektrum zwischen 3168 und 3350 Å aufweist, bei Erregung mit monochromatischem Licht Resonanzspektra von genau demselben Typus, wie sie an  $\text{J}_2$ ,  $\text{S}_2$  usw. beobachtet werden; in der durch die Cu-Linie 3274 Å erregten Serie konnten sie 40 Glieder mit einer Frequenzdifferenz  $\sim 205 \text{ cm}^{-1}$  ausmessen; eine weitere ähnliche Resonanzserie wird im AgJ durch die Silberlinie 3383 Å hervorgerufen. Ebenso gelang es den gleichen Autoren, Resonanzserien an den Dämpfen von AgBr und AgCl zu beobachten, auch



diese im Spektralgebiet zwischen 3000 und 3500 Å. Die Kernschwingungsfrequenzen  $\nu_k$ , die mit der Bindungsfestigkeit der Moleküle bzw. der Dissoziationswärme  $D$  parallel gehen, sind in Tabelle 11 für die drei Silberhalogenide zusammengestellt; in der letzten Horizontalreihe sind noch die entsprechenden Reststrahlenfrequenzen mitgeteilt, die zwar denselben Gang, aber wesentlich andere Absolutwerte aufweisen wie die  $\nu_k$ , was darauf hinweist, daß die Bindung der Atome in den Ionengittern der Krystalle eine andere (festere) ist als in den Dampfmolekülen.

Einem wesentlich anderen Typus gehören die von TERENIN aufgefundenen Fluoreszenzbanden der Quecksilberhalogenverbindungen an, ihretwegen sei daher auf den folgenden Paragraphen verwiesen<sup>1</sup>.

Tabelle 11.

	AgCl	AgBr	AgJ
$\nu_k$	340 cm <sup>-1</sup>	245 cm <sup>-1</sup>	205 cm <sup>-1</sup>
$D$	3,1	2,6	2,1 Volt
$\nu_R$	122,7 cm <sup>-1</sup>	88,9 cm <sup>-1</sup>	?

Bei Bestrahlung feuchter Luft mit sehr kurzwelligem Funkenlicht ( $\lambda = \text{ca. } 1300 \text{ \AA}$ ) beobachteten MEYER und WOOD die Emission zweier Banden, bei 2064 und 2811, die dem sogenannten Bandenspektrum des Wasserdampfes angehören, wie es z. B. auch im Leuchten der Knallgasflamme auftritt. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß unter denselben Bedingungen auch Kohlensäure zur Emission einer Bandenfluoreszenz erregt werden kann, doch sind die hierüber vorliegenden Ergebnisse für eine zuverlässige Entscheidung nicht ausreichend.

An die in den letzten Paragraphen besprochenen Erscheinungen würde sich nunmehr folgerichtig die Fluoreszenz der organischen Dämpfe anschließen lassen: die Ähnlichkeit zwischen dem Verhalten des Benzoldampfes etwa und der anorganischen Dämpfe ist in den meisten Beziehungen sehr weitgehend. Andererseits ist aber für die organischen Verbindungen das Verhalten in flüssiger Lösung, im festen und im gasförmigen Zustande so eng verknüpft, daß es nützlicher erscheint, das ganze Gebiet in einem späteren Kapitel zusammenfassend zu behandeln.

<sup>1</sup> Vermutlich sind die oben erwähnten, von McLENNAN gefundenen HgJ<sub>2</sub>-Banden mit den von TERENIN beobachteten zum mindesten teilweise identisch und gehören dann also auch in den folgenden Paragraphen.

## § 7. Fluoreszenzerregung unter gleichzeitiger Dissoziation oder Ionisation.

Bei Besprechung der Joddampffluoreszenz ist bereits die Möglichkeit erwähnt worden, daß durch Absorption von Licht das absorbierende Molekül nicht nur unter Erhöhung seiner Kernschwingungsenergie in einen optisch erregten Zustand überführt, sondern vollkommen dissoziiert wird. Bei solchen Prozessen werden in der Regel nicht zwei Atome im Normalzustand entstehen, sondern wenigstens das eine von ihnen wird sich in einem energiereicheren angeregten Zustande befinden, zum mindesten immer dann, wenn die aus der Strahlung durch das Molekül primär aufgenommene Energie die Dissoziationsarbeit wesentlich übersteigt, wie das ja gerade im Fall des  $J_2$ -Moleküls der Fall war. Doch scheint der hier sich ausbildende Erregungszustand des einen Jodatoms ein metastabiler zu sein, so daß also seine überschüssige Energie nicht als Strahlung spontan abgegeben werden kann — der einzige Vorgang, der in diesem Zusammenhang uns interessiert. Dagegen treten bei Bestrahlung der Dämpfe verschiedener Jodverbindungen mit kurzwelligem Licht neben den früher besprochenen Bandenspektren deutlich Linien in der Emission hervor, die der einen Komponente des betreffenden Salzes angehören. Sichergestellt wurde die Erscheinung zuerst von TERENIN, der bei Erregung von NaJ die *D*-Linien beobachtete, doch zunächst noch die Meinung vertrat, daß primär durch das Licht das Molekül in einen höheren Anregungszustand überführt wird und die Dissoziation erst durch einen Zusammenstoß dieses erregten Moleküls mit einem anderen erfolgt<sup>(595, 596)</sup>. KONDRATJEW hat jedoch durch Messungen über die Druckabhängigkeit des Effekts sicher nachgewiesen, daß die Spaltung des Moleküls in ein J-Atom und ein erregtes Metallatom primär durch die Lichtabsorption hervorgerufen wird, so daß man es also hier wirklich mit einer direkten Fluoreszenzerregung zu tun hat, und TERENIN hat sich dann dieser Ansicht ebenfalls angeschlossen und sie auch noch durch weitere Versuche gestützt<sup>(461)</sup>. Untersucht wurden auf diese Weise bisher die Dämpfe von NaJ, CsJ und TIJ, in allen Fällen wurde die „Energiebilanz“ als richtig befunden, d. h. die Mindestwellenlänge, die zur Erregung einer bestimmten Metallinie notwendig sich erwies, war so groß, daß das entsprechende Lichtquant

$h\nu$  zur Leistung der Dissoziationsarbeit + Atomanregungsarbeit ausreichte (Tab. 12). Besonders scharf tritt das in einer Aufnahme am Thalliumjodid zutage, bei der nebeneinander die Zn-Linien 2100, 2064 und 2026 in den Dampf eingestrahlt wurden: die beiden letzten regen die Emission der Tl-Linie 3776 an, die erste dagegen nicht<sup>1</sup>. Weiterhin konnte gegebenenfalls KONDRATJEW am CsJ, TEREININ am NaJ auch die Emission des zweiten Hauptseriendoublets des Cs (4555—93 Å) bzw. des Na (3303 Å) nachweisen; und zwar treten, wenn die Frequenz des primären Lichtes

Tabelle 12. Dissoziation von heteropolaren Molekülen unter Fluoreszenzemission.

Substanz	Mindestwellenlänge der Erregung (angenähert)	Energie in Volt $E$	Dissoziationsarbeit $E_1$ in Volt	Wellenlänge der Atomstrahlung	Anregungsenergie des Atoms $E_2$ in Volt	$E_1 + E_2$
NaJ	2450 Å	5,04	2,98	5896 Å	2,09	5,07
	1854 Å	6,70	2,98	3303 Å	3,74	6,72
CsJ	2080 Å	5,93	3,36	4593 Å	2,71	6,07
TlJ	2080 Å	5,93	2,35	3776 Å	3,27	5,62

überhaupt zur Erregung dieser Linien genügt (was in beiden Fällen bei Einstrahlung des Aluminiumdoublets 1854—62 Å zutrifft, während z. B. die Nickellinie bei 2300 Å wirkungslos bleibt), in der Fluorescenz fast nur sie und nur sehr wenig die sonst immer viel intensiveren Linien des ersten Hauptseriendoublets hervor: d. h. die absorbierte Lichtenergie wird, soweit sie nicht zur Leistung der Dissoziationsarbeit verbraucht wird, verzugsweise in Anregungsenergie der Dissoziationsprodukte (des Metallatoms) überführt, während die Umwandlung in kinetische Energie der auseinanderfahrenden Atome eine vergleichsweise nur kleine Wahrscheinlichkeit besitzt. Dem entspricht auch, daß, je weiter die Wellenlänge des eingestrahlen Lichtes vom Grenzwert der Erregung (also für NaJ von 2450 Å) nach dem Ultraviolett zu abweicht, ihre Absorbierbarkeit immer stärker abnimmt, während andererseits die Breite der angeregten Atomlinie ( $D$ -Linie) wegen des zunehmenden Dopplereffektes immer mehr vergrößert erscheint. So wächst die  $D$ -Linienbreite bei Dissoziation des

<sup>1</sup> Herr TEREININ hatte die Freundlichkeit, mir einige noch unveröffentlichte Meßergebnisse mitzuteilen.

NaJ-Dampfes durch die Zn-Linie 2026 Å auf 0,1 Å, während die reine Temperatur-Dopplerbreite nur 0,03 Å betragen würde (<sup>440</sup>).

Die in den Dämpfen des KJ und HgJ<sub>2</sub> von McLENNAN bei Ultravioletterregung in der Fluoreszenz beobachteten Jodbanden hingegen müssen von primär (unabhängig von der Belichtung) vorhandenem Jod herrühren, da sie ja nicht Jodatomen, sondern J<sub>2</sub>-Molekülen zuzuschreiben sind.

Weiter hat TEREIN bei Bestrahlung der Quecksilberhalogenide mit Licht von Wellenlängen < 2200 Å die Emission von in sichtbar gelegenen kannelierten Fluoreszenzbanden beobachtet (Tab. 13), die er gleichfalls nicht den primär vorhandenen

Tabelle 13.

Salz	Erregungs- banden	Fluoreszenz- farbe	Maximum der Fluoreszenz
HgCl <sub>2</sub> .	1850—1900 Å	grün	5600 Å
HgBr <sub>2</sub> .	1900—2100 Å	blau	5000 Å
HgJ <sub>2</sub> .	2100—2200 Å	violett	4400 Å

Molekülen, sondern irgendwelchen Dissoziationsprodukten zuzuschreiben geneigt ist (möglicherweise HgCl usw.). Dafür spricht, daß die Emissionsbanden selbst im Absorptionsspektrum fehlen, ebenso aber auch irgendwelche weitere Emissionsbanden, die den Unterschied der Bilanz zwischen ein- und ausgestrahlter Energie decken könnten; ferner besitzen die Absorptions- bzw. Erregungsbanden anscheinend keine Struktur, und endlich findet sich in ihrem eigenen Wellenlängenbereich keine Andeutung von Emission, so daß also die Energieaufnahme hier zu einem Endzustand führen muß, der einerseits nicht durch quantenmäßig scharf begrenzte, sondern durch kontinuierlich variable Energieinhalte charakterisiert ist<sup>1</sup> und sich andererseits nicht unter Ausstrahlung wieder in den normalen Anfangszustand zurückbilden kann (<sup>596</sup>).

Bei Erregung mit sehr kurzwelligem Licht ( $\lambda < 1500$  Å) erhielt OLDENBERG im Wasserstoff die Emission der Balmerlinien, und zwar waren die Versuchsbedingungen derart gewählt, daß nur ein einheitlicher Elementarprozeß wirksam sein konnte, d. h. die H<sub>2</sub>-Moleküle mußten durch die Lichtabsorption direkt in ein

<sup>1</sup> Das ist bei jeder vollständigen Ionisation oder Dissoziation der Fall, weil dann das losgelöste Elektron bzw. Atom zu der Abtrennungsarbeit noch beliebige Energiemengen als kinetische Energie aufnehmen kann.

erregtes und ein unerregtes H-Atom dissoziiert werden. Atomlinien des Stickstoffs konnten bei analoger Versuchsanordnung nicht gefunden werden, dagegen traten neben den schon im § 3 genannten Banden des neutralen  $N_2$ -Moleküls eine Reihe weiterer Banden (4709, 4281, 4239, 3914 Å) mit relativ großer Intensität auf, die nach den Kanalstrahluntersuchungen von W. WIEN dem negativen  $N_2$ -Ion angehören; um sie in einem Elementarakt hervorzurufen, muß in den ursprünglich allein vorhandenen neutralen  $N_2$ -Molekülen durch das eingestrahlte Licht gleichzeitig ein Elektron gänzlich losgerissen und ein zweites auf eine höhere Anregungsbahn gehoben werden (<sup>512</sup>, <sup>513</sup>).

Schließlich muß auch noch die Emission von Atomlinien durch Metaldämpfe angeführt werden bei Einstrahlung von Licht, das nicht in den Atomen selbst, sondern nur in den hypothetischen mehratomigen Molekülen absorbiert werden kann. Das Vorkommen der *D*-Linien im Fluoreszenzspektrum des Na, auch wenn alle Wellenlängen  $> 5400$  Å aus der kontinuierlichen Primärstrahlung ausgefiltert sind, während andererseits wegen Verwendung von Glaslinsen auch eine Anregung durch das zweite Hauptseriendublett nicht in Betracht kommt, wurde schon auf S. 72 erwähnt. In den monochromatisch im gleichen Spektralintervall ( $\lambda < 5400$  Å) hervorgerufenen Resonanzspektren sind die *D*-Linien niemals enthalten. Da aber das kannelierte Bandenabsorptionsspektrum des  $Na_2$  an seinem kurzwelligen Ende (im Blau) ganz analog wie das  $J_2$ -Spektrum in ein kontinuierliches Band ausläuft, so wird man wohl dieses letztere wieder der vollständigen Dissoziation des  $Na_2$ -Moleküls in ein unerregtes und ein erregtes Atom zuschreiben dürfen, nur daß — anders als beim Jod — der Erregungszustand des Atoms nicht metastabil ist und somit zu einer Lichtausstrahlung, nämlich eben der *D*-Linienemission, führt (<sup>254</sup>).

Auch die Bandenfluoreszenz, die wir dem  $Hg_2$  und  $Cd_2$  zugeschrieben, ist immer mit der Aussendung von Atomlinien der betreffenden Metalle verbunden, doch waren bei den meisten Versuchen, die das feststellten (übrigens auch im Falle des  $Na_2$ ), die Bedingungen nicht so gewählt, daß eine Mitwirkung von Zusammenstößen der erregten Moleküle ausgeschlossen war, ja, viele der zum Teil verwickelten Phänomene lassen sich ohne solche gar nicht erklären, und daher wird dieser ganze Erscheinungskomplex besser erst in einem späteren Kapitel zu behandeln sein.

## Viertes Kapitel.

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

### § 1. Versuche zur direkten Messung der Leuchtdauer.

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  $10^{-8}$  sec; der Verlauf der Abklingungskurve ist exponentiell. Wenn wie bei der optischen Erregung von Resonanzstrahlung eine große Zahl von Resonatoren gleichzeitig in Schwingung 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 BOHR'schen 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 regulieren, 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.

In ihrer neueren Entwicklung geht die Quantentheorie immer mehr von der ursprünglich streng gefaßten Annahme ab, daß das elektromagnetische Wellenfeld, das der Strahlungsausbreitung im Außenraume entspricht und bei hoher Interferenzfähigkeit oft aus  $10^6$  und mehr kohärenten Wellen besteht, wirklich momentan — im Augenblick des als zeitlos gedachten Elektronensprungs — sich rings um das Atom herum bildet bzw. beim Absorptionsakt verschwindet. Vielmehr nimmt man für diesen Vorgang einen zeitlichen Verlauf an, der dem der klassischen Optik durchaus analog ist, während der Elektronensprung selbst und die damit verbundene Abgabe oder Aufnahme von Energie durch das Atom seinen zeitlosen Charakter behält. Die Vereinigung dieser beiden sich scheinbar widersprechenden Prinzipien ist bekanntlich eine der schwierigsten Aufgaben, die der Quantentheorie noch zu lösen bleibt. Da jedoch die klassische Optik und die Theorie einer streng quantenmäßigen Emission in bezug auf den makroskopischen Abklingungsprozeß zu den nämlichen Gesetzmäßigkeiten führen, ist es nicht möglich, durch experimentelle Messung zu einer Aussage zu gelangen, die im einen oder anderen Sinne spräche.

Es liegt kein Grund vor anzunehmen, daß der Abklingungsvorgang — zum mindesten in den Fällen einfacher Resonanzemission von Dämpfen — 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 Normal-

bahn zurückgelangt, nicht durch die Vorgeschichte bedingt sein. An Kanalstrahlen 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.  $10^{-8}$  sec<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 Phosphoroskops, 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.

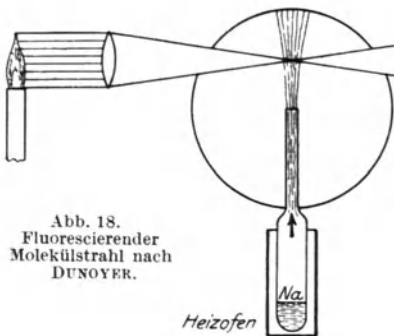


Abb. 18.  
Fluoreszierender  
Molekülstrahl nach  
DUNOYER.

Heizofen

Ruft man in einem DUNOYERSchen Natriumatomstrahl durch ein in der Richtung senkrecht zur Fortbewegung der Moleküle scharf begrenztes Lichtbündel optische Resonanz hervor (vgl. Abb. 18), so erscheint der leuchtende Streifen gegen den Strahlen-

<sup>1</sup> STARK, J.: Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 731. 1916. WIEN, W.: Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 597. 1919. DEMPSTER, A. J.: Phys. Rev. (2) Bd. 15, S. 138. 1920. WIEN, W.: Ann. d. Phys. Bd. 66, S. 229. 1921; Bd. 73, S. 403. 1924. KERSCHBAUM, H.: Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 465. 1926.



gang 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, der durch Sonnenlicht zur Fluorescenz gebracht wird<sup>(266)</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 aufgenommene Lichtenergie ganz abgeben, 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  $10^{-5}$  sec 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>(265)</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 Fluorescenzlicht 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 Bedingungen 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/sec Geschwindigkeit in  $4 \cdot 10^{-6}$  sec von den Molekülen durchlaufen wird, müßte bei einer mittleren Leuchtdauer von  $10^{-6}$  sec die genannte Druckerniedrigung noch eine merkliche Verschiebung der Leuchtgrenze verursachen.  $10^{-6}$  sec muß also als die experimentell aufgefundene obere Grenze für die Abklingungszeit der Jodfluorescenz betrachtet werden<sup>(213)</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 Molekülnzahl pro Volumeneinheit) 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:  $\tau = 1,5 \cdot 10^{-6}$  sec. 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, und falls man hier dieselbe Erklärungsweise durchführen will, kommt man zu einer Abklingungsdauer von gleicher Größenordnung<sup>(213)</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 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  $10^{-8}$  sec gelangen. Derartige Versuche sind daher — wie im folgenden Kapitel zu zeigen sein wird — viel eher umgekehrt dazu geeignet, die Radien der erregten Atome oder Moleküle zu berechnen, wenn erst nach einer anderen Methode die Nachleuchtdauern bestimmt worden sind.

Neuerdings scheint dies sehr aussichtsreich mit Hilfe des GAVIOLASchen Fluorometers<sup>1</sup>, doch sind für Gase solche Mes-

<sup>1</sup> Vgl. S. 12.

sungen bis jetzt noch nicht durchgeführt worden. Dagegen ist eine andere, mehr indirekte Methode gefunden worden, die es gestattete, die Leuchtdauer der Resonanzstrahlung — vorläufig für Na und Hg — mit großer Genauigkeit zu berechnen, und zwar in vollständiger Übereinstimmung mit den auf ganz anderer Grundlage ruhenden Bestimmungen an Kanalstrahlen. Es handelt sich dabei um Beobachtungen über den Polarisationszustand der Resonanzstrahlung bei Anwesenheit schwacher magnetischer Felder in bestimmter Orientierung.

Bei höheren Dampfdrucken kann die eingestrahlte Energie infolge wiederholter Reabsorption und Reemission viel länger im absorbierenden Dampf „eingesperrt“ bleiben, als der mittleren Verweilzeit der einzelnen erregten Atome entspricht. Theoretisch ist dies Problem von K. T. COMPTON, von H. W. WEBB und am eingehendsten von E. A. MILNE<sup>1</sup> diskutiert worden; es handelt sich dabei in der Hauptsache um ein typisches Diffusionsproblem<sup>(370)</sup> (<sup>623a</sup>). Man gelangt zu dem Resultat, daß die gemessene Leuchtdauer  $\tau$  desto größer erscheinen muß, je größer die Zahl  $N$  der Atome pro Querschnittseinheit zwischen der Eintrittsstelle des Primärlichtes und der Austrittsstelle der Sekundärstrahlung ist — sei es infolge von Vergrößerung des Dampfdruckes oder der Schichtdicke —, und zwar ergibt sich unter den einfachsten Voraussetzungen eine Proportionalität von  $\tau$  mit  $N^2$ . Die Theorie ist von HAYNER und von ZEMANSKY an der Resonanzlinie des Hg geprüft und von dem letzteren zum mindesten qualitativ auch bestätigt worden<sup>(433, 637)</sup>; die Untersuchungen wurden mit Quarzellen von 1,3 bzw. 1,95 cm Dicke durchgeführt, die mit gesättigtem Hg-Dampf bei verschiedenen Temperaturen (60° bis 130°) gefüllt waren und sich zwischen den rotierenden Scheiben eines Phosphoroskops befanden.

Die von ZEMANSKY gemessenen Werte von  $\tau$  stimmen zum mindesten in der Größenordnung mit den nach der MILNESchen Gleichung berechneten überein. Ein Vergleich der in Tab. 14 zusammengestellten Zahlen zeigt aber sofort, daß eine Vergrößerung von  $N$  durch Vermehrung von  $p$  oder von  $d$  durchaus nicht in gleicher Weise wirkt, und daß sogar für große  $p$ -Werte die  $\tau$  wieder abnehmen. Es liegt das daran, daß im Hg-Dampf Zusammenstöße erregter Atome mit anderen Atomen häufig eine

<sup>1</sup> MILNE, E. A.: Journ. London Math. Soc. Nr. 1. 1926.

vollständige Auslöschung der Fluoreszenzemission herbeiführen, und daß in diesem Sinne eine Druckerhöhung wieder eine Verkürzung der mittleren Nachleuchtdauer zur Folge hat. Auch sonst dient die Verwendung gerade der Hg-Linie 2536,7 bei diesen Beob-

Tabelle 14. Leuchtdauer der „eingesperrten“ Hg-Resonanzstrahlung als Funktion des Dampfdruckes und der Schichtdicke.

T	p (mm Hg)	d = 1,30 cm		d = 1,95 cm	
		$N \cdot 10^{-15}$	$\tau \cdot 10^4$	$N \cdot 10^{-15}$	$\tau \cdot 10^4$
60°	0,026	—	—	1,50	0,376
70°	0,050	1,82	0,356	2,73	0,704
80°	0,092	3,25	0,518	4,88	1,13
90°	0,163	5,72	0,827	8,59	1,41
100°	0,279	9,44	1,06	14,2	1,45
110°	0,466	15,3	1,11	23,0	1,30
120°	0,756	24,4	0,944	36,7	1,04
130°	1,197	37,9	0,74	56,6	0,76

achtungen nicht eben zur Erhöhung der Eindeutigkeit ihrer Resultate. Denn wie im folgenden Kapitel ausführlich zu besprechen sein wird, ist hier infolge der engen Nachbarschaft zwischen dem primär erregten Niveau  $2\ ^3P_1$  und dem metastabilen Zustand  $2\ ^3P_0$ , ferner wegen der Möglichkeit der Bildung von Hg<sub>2</sub>-Molekülen und der Aussendung der Linie 2536,7 beim Zerfall solcher Moleküle eine ganze Reihe von Komplikationen gegeben, die eine Verlängerung der Nachleuchtdauer auf ganz anderem Wege als auf dem der einfachen Strahlungsdiffusion hervorzurufen vermögen.

## § 2. Polarisation der Resonanzstrahlung bei Anwesenheit magnetischer Felder.

Ist das Elektron, das nach der klassischen Theorie als Resonator dient, vollkommen isotrop an seine Ruhelage gebunden, so werden seine Schwingungen stets in Richtung der seine Bewegung verursachenden äußeren Kraft liegen. Befindet es sich also ausschließlich unter der Wirkung einer einfallenden linear polarisierten Strahlung seiner Eigenfrequenz, so fällt seine Schwingungsrichtung mit der Richtung des elektrischen Vektors im Primärstrahl zusammen, und die von ihm ausgehende Sekundärstrahlung ist in

derselben Ebene polarisiert wie die primäre; und zwar für jedes Beobachtungszimut — nur daß ihre Intensität parallel zum elektrischen Vektor des erregenden Lichtes ein Minimum aufweist (theoretisch sogar = 0 wird). Auch bei unpolarisierter Erregung wäre in diesem Fall die Polarisation der Fluoreszenzstrahlung eine vollständige, wenn man genau senkrecht zum primären Strahl beobachtet, sie verschwände dagegen bei Beobachtung parallel zu diesem. Denkt man sich dagegen die Bindung des Resonanzelektrons vollkommen anisotrop, so daß also seine Schwingung im Atom nur in einer bestimmten Richtung erfolgen kann, und nimmt man bei Abwesenheit äußerer Felder an, daß diese Vorzugsrichtungen der einzelnen Atome keine bestimmte Orientierung im Raume haben, so werden durch einen einfallenden linear polarisierten Wellenzug zwar nur die gerade nach dem statistischen Zufall mit ihrer Schwingungsachse  $\parallel \mathfrak{E}$  orientierten Atome voll erregt, aber auch die Atome, deren Vorzugsrichtung gegen  $\mathfrak{E}$  geneigt ist, werden Energie aufnehmen; da aber die Lage des elektrischen Vektors in der Sekundärstrahlung ausschließlich von der Richtung der Elektronenschwingung in den Atomen abhängt, wird unter diesen Voraussetzungen die Fluoreszenzstrahlung selbst bei polarisierter Erregung nur partiell, nämlich zu 50%, polarisiert sein.

Die Quantentheorie gestattet, die Frage nach der Polarisation der Resonanzstrahlung zunächst nur für den Fall zu behandeln, daß die Atome sich unter der Wirkung einer äußeren richtenden Kraft, etwa eines Magnetfeldes, befinden; nur dann sind alle Niveaus entsprechend den ihnen zukommenden „magnetischen“ Quantenzahlen energetisch getrennt. Abwesenheit eines solchen richtenden Feldes erscheint als ein entarteter Grenzfall, und es ist daher vorteilhafter, von den Erscheinungen auszugehen, die im magnetischen Feld beobachtet werden.

Daß die Linien der Resonanzemission in starken Magnetfeldern dieselben Zeemanaufspaltungen aufweisen müssen wie die gleichen Linien bei andersartiger Erregung, folgt zwangsläufig aus der Tatsache, daß die Resonanzlinien die direkte Umkehrung der Absorptionslinien sind; die in diesen auftretenden „inversen“ Zeemaneffekte entsprechen aber nach Größe und Polarisation vollkommen den direkten Effekten der etwa einer Geislerröhre entstammenden Emissionslinien.

Aber selbst in Magnetfeldern so geringer Intensität, daß eine Zeemanaufspaltung spektrometrisch unter keinen Umständen mehr nachgewiesen werden kann, da sie noch ganz durch die Dopplerbreite der Linien verdeckt wird, können für den Fall der Resonanzstrahlung gleichwohl die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Komponenten (d. h. die Komponenten  $\parallel$  und  $\perp$  zum Magnetfeld) eines Zeemanmultipletts getrennt angeregt werden, indem man zur Erregung linear oder zirkular polarisiertes Licht verwendet. Die unmittelbare Folge hiervon ist eine Polarisation des Resonanzlichtes, die stark von Größe und Orientierung sehr schwacher (evtl. zufälliger) äußerer Magnetfelder relativ zum elektrischen Vektor der primären Strahlung und zur Beobachtungsrichtung abhängt sowie auch von der Natur der Resonanzlinie selbst. Dieses Phänomen ist, nachdem vorher lange Meinungsverschiedenheiten über den Polarisationszustand der Resonanzstrahlung geherrscht hatten (319, 349, 556), eben weil man den Einfluß schwacher Magnetfelder nicht beachtete, von WOOD und ELLETT entdeckt und dann sehr bald durch eine Reihe von Autoren als durch direkte Wirkung von Zeemaneffekten in der Absorption und Emission verursacht, erkannt worden (633, 635, 428, 430, 540, 445, 446, 357, 353, 359, 554, 551, 389, 613).

Als Polarisationsgrad wird definiert das Verhältnis:  $p = \frac{J'' - J'}{J'' + J'}$ , wenn  $J''$  und  $J'$  die Intensitätskomponenten der Gesamtstrahlung  $J = J'' + J'$  darstellen, deren elektrische Vektoren in zwei zueinander senkrechten, der maximalen bzw. minimalen Amplitude entsprechenden Richtungen (etwa  $\parallel$  und  $\perp$  zum magnetischen Feld §) schwingen. Experimentell bestimmt wird  $p$  in der Regel entweder (meist für die ultraviolette Hg-Strahlung) dadurch, daß man mit Hilfe eines doppelbrechenden Systems zwei senkrecht zueinander polarisierte Bilder der zu untersuchenden Lichtquelle entwirft und deren relative Helligkeit auf der photographischen Platte ausphotometriert bzw. mit Hilfe einer lichtelektrischen Zelle direkt mißt<sup>(458)</sup>; oder indem man (gewöhnlich für sichtbares Licht angewandt) die partiell polarisierte Strahlung durch eine SAVARTSche Platte oder einen Quarzkeil und einen Nicol hindurch betrachtet und die im Gesichtsfeld auftretenden Interferenzstreifen durch Schrägstellung eines im Strahlengang befindlichen Glasplattensatzes zum Verschwinden bringt; aus dem Kompensationswinkel kann man unter Berücksichtigung der optischen Kon-

stanten des Glases sowie der Mehrfachreflexionen an den Plattenoberflächen die Werte von  $p$  mit großer Genauigkeit berechnen<sup>(405)</sup>.

Der experimentelle Befund von WOOD und ELLETT hatte gezeigt, daß in bezug auf ihre Polarisation die Hg-Resonanzlinie sich quantitativ ganz anders verhielt als die  $D$ -Linien; theoretisch erklärte sich das ohne weiteres aus den verschiedenen Typen ihrer Zeemaneffekte. Der einfachste Fall wäre durch eine ganz normale Zeemanaufspaltung gegeben, wie sie z. B. die Hg-Linie 1849 aufweist. Ein solcher Fall ist experimentell noch nicht untersucht worden, doch kann für die meisten hier auftretenden Probleme der Typ der bekannten Hg-Linie 2537 als praktisch gleichartig angenommen werden; das Zeemantriplett dieser Linie ist in starken Magnetfeldern vom normalen Lorenztriplett nur durch den „Aufspaltungsfaktor“  $\frac{3}{2}$  unterschieden, der Abstand der äußeren Komponenten gegen die unverschobene Linie beträgt das  $\frac{3}{2}$ -fache des für den normalen Effekt berechneten Wertes

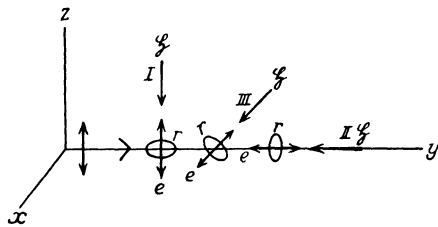


Abb. 19. Orientierung der Resonatoren im Magnetfeld  $\mathfrak{H}$ ;  $y$  Richtung des Primärstrahls;  $x$  Beobachtungsrichtung.

$\Delta\nu = 4,7 \cdot 10^{-5} c \cdot \mathfrak{H}^1$ . Um das Verhalten einer solchen Linie bei Resonanzregung in einem schwachen Magnetfeld  $\mathfrak{H}$  zu diskutieren, ist es am übersichtlichsten, wenn man — ohne damit über den tatsächlichen Mechanismus etwas aussagen zu wollen — annimmt, daß jedes Atom drei unabhängige Resonatoren von nahezu gleicher Eigenfrequenz enthält: einen linearen Oszillator  $e$ , der sich parallel zu  $\mathfrak{H}$  einstellt, und zwei im entgegengesetzten Sinn umlaufende Rotoren  $r$ , deren Bahnebenen  $\perp \mathfrak{H}$  liegen. Die Abb. 19 veranschaulicht, wie für bestimmte Orientierungen des elektrischen Vektors  $\mathfrak{E}$  im erregenden Licht und des Magnetfeldes  $\mathfrak{H}$  nur  $e$  bzw. nur die  $r$  erregt werden und demgemäß bei linear polarisierter Primärstrahlung auch die Resonanzstrahlung in der Beobachtungsrichtung  $\parallel X$  vollkommen linear polarisiert sein müßte. Experimentell haben WOOD und ELLETT an der Hg-Resonanzstrahlung für den Fall I  $p = 90\%$ , für II  $p = 60\%$  gemessen, KEUSSLER dagegen für I  $80\%$  und für II  $67\%$  <sup>(457, 458)</sup>. Diese Diskrepanz zwischen

<sup>1</sup>  $c$  = Lichtgeschwindigkeit ( $3 \cdot 10^{10}$ ),  $\mathfrak{H}$  = magnetische Feldstärke.

Theorie und Experiment erklärt sich teilweise — zum mindesten, was den großen Unterschied zwischen I und II angeht — dadurch, daß weder zur Erregung noch zur Beobachtung genau parallele Strahlenbündel verwandt werden, und demgemäß in keinem der in Abb. 19 dargestellten Fälle  $\mathcal{E}$  streng parallel zu  $e$  bzw. ganz in der  $r$ -Ebene schwingt. Es ist leicht einzusehen bzw. zu berechnen, daß dies für II von sehr viel größerem Einfluß ist als für I (407). KEUSSLERS Messungen, unter Benutzung direkter lichtelektrischer Photometrierung der Resonanzstrahlung, dürften im Vergleich mit den älteren photographischen Beobachtungen als die zuverlässigeren zu gelten haben. Da er überdies alle den Polarisationsgrad herabdrückenden Ursachen, von denen weiterhin noch die Rede sein wird, nach Möglichkeit eliminiert, hält er den Unterschied (im Falle I) gegenüber dem bei normalem Zeemaneffekt theoretisch zu erwartenden Wert ( $p = 80$  statt 100%) für reell und sucht ihn dadurch zu erklären, daß die Linie 2536,7 ja in Wahrheit nicht einfach ist. Tatsächlich fand MAC NAIR, daß nur vier von ihren fünf „Hyperfeinstrukturkomponenten“ den ursprünglich angenommenen  $\frac{3}{2}$  normalen Zeemaneffekt aufweisen, bei dem die  $\pi$ -Komponente unverschoben bleibt, während für die fünfte, kurzwelligste Linie, die Zeemanaufspaltung anormal ist und die  $\pi$ -Komponente mit wachsender Feldstärke immer weiter nach kleineren Wellen rückt. Daß man dieser Linie mit anormalem Zeemaneffekt den zu geringen Polarisationsgrad der Gesamtemission in schwachen Magnetfeldern zuschreibt, steht in guter Übereinstimmung mit der weiteren KEUSSLERSchen Beobachtung, daß in sehr kräftigen Magnetfeldern (oberhalb 7000 Gauß) die Polarisation der Hg-Resonanzlinie nahezu 100% (98,8%) erreicht: dann ist nämlich die Verschiebung der anormalen Komponente so groß geworden, daß sie nicht mehr mit dem von der Linie der Primärlampe überdeckten Spektralbereich koindiziert und daher auch nicht mehr angeregt wird (482).

Abb. 19 zeigt weiterhin, daß im Falle II die Polarisation der Primärstrahlung überhaupt keine Rolle mehr spielt, da es für die Emission der dann (im Idealfalle) allein erregten Rotoren nichts ausmacht, auf welche Weise sie erregt worden sind (406). Geht man von I stetig nach II über, so gibt es eine Orientierung III des Magnetfeldes (unter  $54^\circ$  gegen  $X$ ), in der durch  $\mathcal{E}$  die  $r$  und  $e$  gleich stark erregt, auch gleich viel zur Emission beitragen,



und also vollständige Depolarisation der Fluoreszenzstrahlung eintritt<sup>(429)</sup>.

Für Orientierungen von  $\xi$ , die zwischen I und III bzw. II und III liegen, ergibt sich entsprechend eine allmähliche Drehung des Polarisationsazimuts aus der Richtung  $Y$  in die Richtung III bei gleichzeitiger Abnahme des Polarisationsgrades  $p$  bis zu  $p = 0$ . In ganz analoger Weise läßt sich für jede andere Orientierung von  $\xi$  und  $\zeta$  der Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment konstruieren. Von besonderem Interesse ist noch mit Rücksicht auf das Verhalten in sehr schwachen Magnetfeldern der Fall, daß die Beobachtung  $\parallel \xi$  erfolgt. Dann kommen für die Beobachtung immer nur die beiden entgegengesetzt zirkularen Wellen, die von den Rotoren ausgesandt werden, in Betracht (longitudinaler Zeemaneffekt). Da nun im Sinne der strengen Quantentheorie nicht in einem Atom die drei Oszillatoren gleichzeitig erregt werden, sondern in jedem Atom immer nur einer der drei Übergänge stattfindet, der einer der drei Schwingungsmöglichkeiten entspricht, die Emissionsprozesse in den verschiedenen erregten Atomen aber unabhängig voneinander verlaufen, so sind auch die beiden entgegengesetzt zirkularen Wellenzüge, die zur Beobachtung gelangen, inkohärent und setzen sich zu vollkommen unpolarisierter Strahlung zusammen. Wirklich wird unter diesen Bedingungen auch im allgemeinen unpolarisierte Fluoreszenz beobachtet.

Für kompliziertere Zeemaneffekte, wie sie etwa bei den  $D$ -Linien vorliegen, ist diese einfache modellmäßige Veranschaulichung der Polarisationsverhältnisse nicht mehr möglich. Hier erhält man die theoretische Deutung der Versuchsergebnisse am bequemsten, wenn man die bekannte LANDÉsche Darstellung der Zeemanenergiestufen einführt, in welche die verschiedenen Niveaus der bisher von uns verwandten Serienschemata bei Anwesenheit eines Magnetfeldes aufspalten. Sie rühren daher, daß der gesamte Energieinhalt eines Atoms für jede bei einem gegebenen Erregungszustand quantenmäßig erlaubte Orientierung gegen das Magnetfeld einen etwas anderen Wert aufweist. Solche Zeemanschemata sind in den Abb. 20 bis 23 für die Hg-Resonanzlinie und die beiden  $D$ -Linien sowie für die grüne Thalliumlinie wiedergegeben. Darin entsprechen Übergängen, bei denen die magnetische Quantenzahl  $m$  unverändert bleibt, eine lineare Polarisation

der emittierten Strahlung  $\parallel \xi$ , Übergängen, bei denen  $m$  um  $\pm 1$  springt, zirkuläre Polarisation  $\perp \xi$ <sup>1</sup>. Wird durch die Erregung ein Niveau erreicht, von dem aus nur Übergänge der einen Art möglich sind (wie in Abb. 20), so tritt auch in der Emission nur die ihnen zugehörige Polarisation auf; gibt es dagegen (wie in

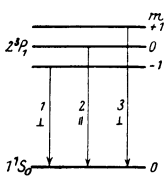


Abb. 20. Zeemanschema der Hg-Resonanzlinie.

Abb. 21—23) aus dem angeregten Zustand auch mögliche Übergänge der anderen Art, so erhält man eine teilweise oder vollständige Depolarisation selbst bei rein polarisierter Erregung. Der Depolarisationsgrad berechnet sich dabei aus der relativen Wahrscheinlichkeit der einzelnen möglichen Übergänge. So ist, was durch das Experiment bestätigt wird, die  $D_1$ -Resonanz immer ganz unpolarisiert (406). Die Emission der  $D_2$ -Linie dagegen ist in den vorher für das Hg behandelten Fällen I und II

partiell polarisiert, und zwar wenn man die wahrscheinlichsten Werte für die relative Intensität der Zeemankomponenten annimmt, zu 60% (I) bzw. zu 42% (II). Gemessen wurden von ELLETT 49% bzw. 33% für die totale Na-Resonanzstrahlung, wobei dann einerseits der nicht genau bekannte unpolarisierte Anteil an  $D_1$ -Licht abgezogen werden muß, andererseits wieder die

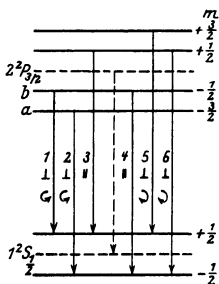


Abb. 21. Zeemanschema für die  $D_2$ -Linie.

mangelnde Parallelität der Strahlenbündel zu berücksichtigen ist (391, 392). Bei Isolierung von  $D_2$  erhielt DATTA im Fall I  $p = 56\%$ , was unter Berücksichtigung der möglichen Beobachtungsfehler sehr gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmt (80). Schließlich gelang es ELLETT, für die Resonanzemission der  $D_2$ -Linie 100% Polarisation zu erzielen, indem er nur die  $\sigma$ -Komponenten erregte (Fall II), aber unter Verwendung so starker Magnetfelder (1200 Gauß), daß die beiden äußeren dieser Komponenten (1 und 6 in Abb. 21) von der schmalen Primärlinie nicht mehr überdeckt und somit die zur Emission der  $\pi$ -Komponenten magnetischen Niveaus  $+\frac{1}{2}$  und  $-\frac{1}{2}$  nicht angeregt wurden (393). Bei Beobachtung  $\parallel \xi$  ist auch hier wieder — mit der im folgenden anzugebenden Einschränkung — die Depolarisation vollständig.

<sup>1</sup> Die Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl  $m$  erlaubt nur Übergänge mit  $\Delta m = 0$  oder  $\pm 1$ .

Ebenso wie die  $D_1$ -Linie ist auch die grüne Thalliumlinie immer ganz unpolarisiert (<sup>593</sup>).

Sehr einfach gestalten sich die Verhältnisse — und zwar ganz unabhängig von der speziellen Art der Zeemanaufspaltung — bei Erregung mit zirkular polarisiertem Licht in einem magnetischen Feld, dessen Kraftlinien sowohl parallel mit dem erregenden Strahl als auch mit der Beobachtungsrichtung verlaufen. HANLE hat diesen Fall am Na-Dampf untersucht, wobei nun eine Trennung der  $D$ -Linien nicht mehr erforderlich war, so daß also die beiden Schemata der Abb. 21 und 22 gleichzeitig zu berücksichtigen sind. Ist etwa das Primärlicht links zirkular polarisiert, so werden durch seine Absorption die Übergänge 1 und 2 (Abb. 21) und 1' (Abb. 22) angeregt und durch sie die Niveaus  $a$ ,  $b$  und  $a'$  erreicht.

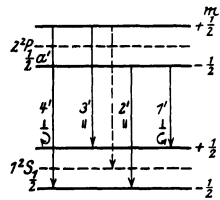


Abb. 22. Zeemanschema für die  $D_1$ -Linie.

Von diesen aus können in der Emission neben den erregenden Übergängen auch noch die durch 4 und 2' charakterisierten Komponenten auftreten, da sie aber  $\parallel \xi$  polarisiert sind, liefern sie in der Richtung der magnetischen Kraftlinien keinen Beitrag, und so ist das zur Beobachtung gelangende Licht zu 100% zirkular polarisiert. Der von HANLE gemessene maximale Wert von 87% ist in Anbetracht der Versuchsfehler hiermit in hinreichender Übereinstimmung. Ebenso beobachtete HANLE unter analogen Versuchsbedingungen zirkuläre Polarisation an der Resonanzstrahlung des Hg (<sup>429</sup>, <sup>432</sup>).

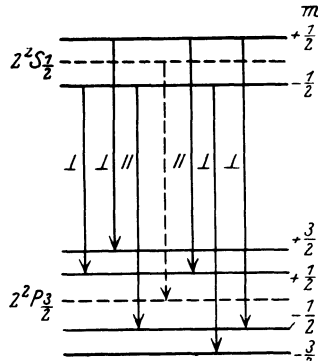


Abb. 23. Zeemanschema für die grüne TL-Linie..

### § 3. Polarisation in sehr schwachen Feldern und bei Abwesenheit eines Magnetfeldes.

Die bisherigen Ausführungen beziehen sich auf zwar schwache Magnetfelder, die nicht zu spektroskopisch nachweisbarer Aufspaltung der Linien ausreichen, die aber doch für die Hg-Resonanzlinie 2 Gauß, für die  $D_2$ -Linie 20 Gauß übertreffen müssen. In

noch schwächeren Magnetfeldern werden die Verhältnisse ganz andere, und das kommt am deutlichsten bei Beobachtung der Fluoreszenz in Richtung der magnetischen Kraftlinien zum Ausdruck. Wäre nämlich die ursprünglich gemachte Annahme über die Inkohärenz der beiden zirkular polarisierten Wellenzüge bis zu den niedrigsten magnetischen Feldstärken hinab korrekt, so müßte ein beliebig schwaches Magnetfeld in der Beobachtungsrichtung stets vollständige Depolarisation herbeiführen. In Wahrheit aber ist, wie HANLE zuerst am Hg, später auch WOOD und ELLETT am Na und von SOLEILLET am Cd beobachteten, bei ganz schwachen Feldern

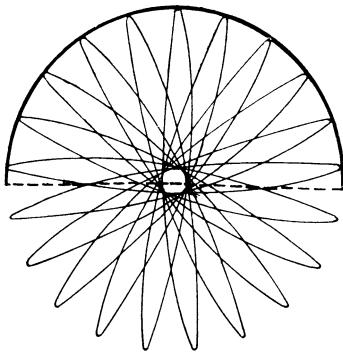


Abb. 24. Präzessionsbewegung in starken Magnetfeldern.

die Depolarisation nur gering; gleichzeitig tritt eine Drehung der Polarisationsebene auf: beide Effekte nehmen mit wachsender Feldstärke zu, und erst, wenn diese die obengenannten Werte überschreitet, ist praktisch der letzte Rest von linearer Polarisation in der Resonanzstrahlung vernichtet. Nach der klassischen Theorie ist ein derartiges Verhalten zu erwarten, wenn als Resonator ein quasielastisch und ganz isotrop gebundenes Elektron angenommen wird. Die LORENTZsche Zerlegung

in einen linearen und zwei zirkulare Oszillatoren ist rein formal, in Wahrheit führt ein einziges Elektron eine komplizierte Bewegung aus, die in einer Präzession um eine zu  $\xi$  parallele Achse besteht. Die Projektion dieser Bewegung auf eine Ebene  $\perp \xi$  ist eine Rosette, wie sie in Abb. 24 dargestellt ist. Die Präzessionsgeschwindigkeit, also die Umlaufgeschwindigkeit der Rosette, ist der Feldstärke  $\xi$  proportional; ist diese Umlaufgeschwindigkeit klein gegenüber der Abklingungszeit des erregten Resonators, so nimmt die Rosette die in Abb. 25 angedeutete Gestalt an: die Figur ist nicht mehr kreissymmetrisch, sondern es bleibt eine partielle Vorzugsrichtung für den elektrischen Vektor erhalten, die aber gegen die ursprüngliche Polarisationsrichtung um einen bestimmten Winkel gedreht ist (<sup>429, 635, 586</sup>).

Da sich die Resonanzstrahlung, was ihre Polarisation in sehr schwachen Magnetfeldern angeht, in Wahrheit genau so verhält,

wie es die LORENTZsche Theorie fordert, muß man annehmen, daß bei hinreichend kleinen Feldstärken, für welche die Umlaufsdauer der Präzessionsbewegung groß wird gegenüber der mittleren Erregungsdauer, die einzelnen Zeeman-Quantenzustände nicht mehr scharf getrennt sind: die Quantelung ist unvollkommen, das System „teilweise entartet“. Im ganz feldfreien Raum fehlt eine Quantenbedingung — diejenige nämlich, welche die räumliche Einstellung des Atoms festlegt — durchaus, das System ist vollkommen entartet: es gibt beliebig viele energetisch gleichwertige Übergänge zwischen einem irgendwie im Raume orientierten Anfangszustand nach einem ebenfalls beliebig orientierten End-

zustand; ein derartiges entartetes System verhält sich bezüglich der Lichtabsorption und -emission gerade wie ein vollkommen isotroper Oszillator. Auf diese Weise deutet BOHR<sup>1</sup> die sonst ganz unverständliche, von WOOD und ELLETT aufgefundene Tatsache, daß bei Abwesenheit jeden Magnet-

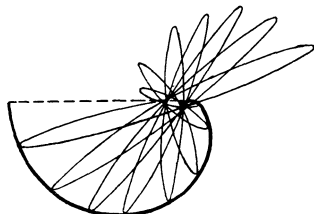


Abb. 25. Präzessionsbewegung in sehr schwachen Magnetfeldern.

feldes die Resonanzstrahlung des Hg bei polarisierter Erregung genau so polarisiert ist, wie wenn ein kräftiges Magnetfeld  $\mathfrak{H} \parallel \mathfrak{E}$  vorhanden wäre (Fall I der Abb. 19), nämlich  $p = 90\%$  (<sup>355</sup>). KEUSSLER erhält auch hier wieder als maximalen Polarisationsgrad nur  $80\%$ . Er hat ferner unter den gleichen Bedingungen die räumliche Intensitätsverteilung der Resonanzstrahlung in der Ebene senkrecht zur Primärstrahlung untersucht. Wäre  $p = 100\%$ , so müßte  $J$  in der Richtung des elektrischen Vektors  $\mathfrak{E}$  verschwinden; in Wahrheit bleibt ein gewisser Restbetrag,  $= \frac{1}{10}$  der Intensität in Richtungen  $\perp \mathfrak{E}$ , und die totale Verteilung läßt sich darstellen durch Superposition einer unpolarisierten Strahlung  $J^{(n)}$ , deren Stärke von der Beobachtungsrichtung unabhängig ist und der Strahlung eines linearen Oszillators  $J^{(p)}$ :

$$J = J^{(n)} + J^{(p)} \sin^2 \varphi,$$

wenn  $\varphi$  den Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung und  $\mathfrak{E}$  darstellt. Zu qualitativ gleichen Resultaten waren vorher schon WOOD und ELLETT gelangt.

<sup>1</sup> Weiteres hierüber vgl. im Kapitel V § 6.

Bei Erregung der Hg-Resonanzlinie mit zirkular oder elliptisch polarisiertem Licht im feldfreien Raum fand HANLE auch die Sekundärstrahlung zirkular bzw. elliptisch polarisiert.

Die obenerwähnte Überlegung von BOHR hatte zunächst nur für den normalen Zeemaneffekt und den ihm analogen isotropen Oszillator Geltung; HEISENBERG hat sie zu einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit erweitert, derzufolge die Polarisation der Resonanzstrahlung in Abwesenheit eines Magnetfeldes — also im Fall der „Entartung“ — immer zu berechnen ist, als wäre ein Hilfsfeld von solcher Richtung vorhanden, daß die Polarisation der Strahlung eines in gleicher Weise erregten klassischen Resonators durch dasselbe nicht beeinflußt würde (<sup>435</sup>). Dies Gesetz wurde zunächst bei der Untersuchung der Na-Resonanzstrahlung nicht bestätigt. Alle Beobachter erhielten bei Erregung mit linear polarisiertem Licht — gleichviel, ob sie nur die  $D_2$ -Linie oder beide  $D$ -Linien verwandten — stets sehr viel geringere Polarisation in der Resonanzstrahlung bei Abwesenheit eines Magnetfeldes, als wenn ein solches parallel zu  $\mathcal{E}$  und senkrecht zur Beobachtungsrichtung vorhanden war. Die Richtigkeit des HEISENBERGSchen Satzes ist damit aber nicht widerlegt. Der Polarisationszustand der Resonanzstrahlung ist nämlich, abgesehen von der Orientierung der Beobachtungsrichtung gegen den elektrischen Vektor der Primärstrahlung, in hohem Grade von anderen Bedingungen abhängig, unter denen der eigene Dampfdruck des erregenden Gases die wichtigste Rolle spielt, und zwar dieses beim Na noch mehr als beim Hg. Ein Teil der depolarisierenden Wirkung, die durch die zu enge Nachbarschaft der Atome hervorgerufen wird, beruht auf der Erregung sekundärer Resonanz — er ist gegen die Anwesenheit magnetischer Felder unempfindlich, verschwindet aber mit abnehmenden Drucken ( $< 10^{-3}$  mm) sehr schnell.

Ohne weiteres verständlich ist es daher, daß die Oberflächenresonanz, an der WOOD zuerst nach einer Polarisation gesucht hatte, immer gänzlich unpolarisiert ist; die bei den hohen Dampfdrucken häufigen Zusammenstöße der erregten Atome, ebenso wie die sich immer wiederholenden Prozesse von Reabsorption und Reemission, müssen jede ursprünglich vorhandene Polarisation der Sekundärstrahlung zerstören (<sup>43, 278</sup>).

Eine zweite depolarisierende Wirkung rührt von einer direkten Störung der angeregten Atome durch die anderen Atome über

relativ große Entfernungen her, und diese kann durch hinreichend starke äußere Magnetfelder kompensiert werden. Sobald also durch entsprechende Wahl des Dampfdruckes sekundäre Resonanz ausgeschlossen ist, kann man bei Anwendung eines entsprechend kräftigen Magnetfeldes  $\parallel$  zum Vektor  $\mathcal{E}$  den theoretischen Wert der Polarisierung erhalten, und auf diesen Fall beziehen sich die im vorangehenden gemachten Angaben. Fehlt dagegen eine äußere Richtkraft, so ist die Störung der Polarisierung durch die Wirkung benachbarter Atome nur durch immer weitere Erniedrigung der Dampfdichte zu vermindern, und da dann gleichzeitig die Fluoreszenzhelligkeit immer weiter abnimmt, so ist der Grenzwert experimentell kaum zu erreichen. Immerhin konnte DATTA für die  $D_2$ -Resonanz zeigen, daß bei Erniedrigung des Dampfdruckes die Polarisierung bei Abwesenheit eines Magnetfeldes schnell zunimmt: sie beträgt bei  $5 \cdot 10^{-6}$  mm erst etwa 24%, bei  $3 \cdot 10^{-7}$  mm dagegen schon 33%; ob daraus bis auf den theoretischen Wert von 60% bei noch kleineren Dampfdichten extrapoliert werden darf, ist nicht zu entscheiden <sup>(375)</sup>.

Analoge Resultate erzielte HANLE für den vorher besprochenen Fall der Resonanzexcitation im Na-Dampf mit zirkular polarisiertem Licht (ohne Trennung der  $D$ -Linie!). Hier muß, zur Prüfung des HEISENBERGSchen Satzes, das magnetische Hilfsfeld mit Kraftlinien parallel zum einfallenden Strahl (und zur Beobachtungsrichtung) gedacht werden, d. h. senkrecht zu dem virtuellen Rotator, wenn es dessen Bahnebene nicht ändern soll. War ein solches Magnetfeld wirklich vorhanden, so war, wie schon erwähnt, maximal  $p = 85\%$ ; ohne Magnetfeld betrug der höchste erreichte Wert (bei  $10^{-7}$  mm) 50%, aber auch wieder unter sehr steilem Anstieg der Polarisierung mit abnehmendem Dampfdruck, indem z. B. bei einem Druck von  $10^{-6}$  mm der Grad der zirkularen Polarisierung erst 32% betrug <sup>(432)</sup>.

#### § 4. Berechnung der Nachleuchtdauer der Resonanzstrahlung.

Die Zunahme der Depolarisierung mit wachsendem Magnetfeld in der Beobachtungsrichtung sowie die gleichzeitige Drehung der Polarisierungsebene sind in den Kurven 26 und 27 wiedergegeben. Sind die so dargestellten Funktionen quantitativ bestimmt, so ist

man imstande, die Leuchtdauer bzw. die mittlere Verweilzeit  $\tau$  der Atome im erregten Zustande zu berechnen, wenn die Präzessionsgeschwindigkeit  $\nu$  als bekannt angenommen werden darf.

Sie berechnet sich für den normalen Zeemaneffekt zu  $\nu = \frac{e}{4\pi cm} \cdot \xi$ .

Für anormale Zeemanaufspaltungen ist diese Größe noch mit dem entsprechenden Aufspaltungsfaktor zu multiplizieren, der für die Hg-Resonanzlinie  $\frac{3}{2}$ , für die  $D_2$ -Linie  $\frac{2}{3}$  beträgt. Ist der Polarisationsgrad im feld-

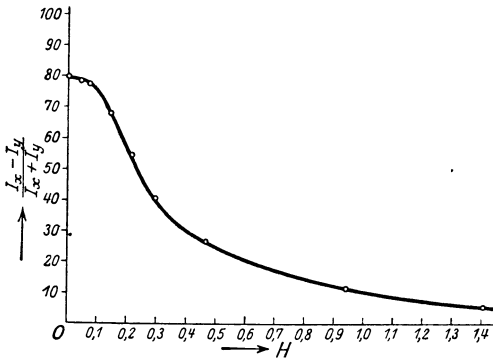


Abb. 26. Abnahme der Polarisation der Hg-Resonanz bei Beobachtung  $\parallel \xi$ .

freien Fall  $p_0$ , so berechnet sich der Polarisationsgrad mit Magnetfeld in der Beobachtungsrichtung

$$p = \frac{p_0}{\sqrt{1 + 4\tau^2\nu^2}}$$

wobei  $p$  wieder definiert ist als der Quotient

$$p = \frac{J_{\max} - J_{\min}}{J_{\max} + J_{\min}}$$

Für die Hg-Resonanzlinie hat KREUSLER die Gültigkeit dieser Gleichung quantitativ an der Erfahrung geprüft (vgl. Abb. 26).<sup>(457)</sup> Den Winkel für die Drehung der Polarisationssebene erhält man nach der Formel

$$d = \frac{1}{2} \arctg 2\tau\nu.$$

Man erkennt: Je kleiner  $\tau$  ist, desto größer muß  $\nu$  — und demgemäß auch  $\xi$  — werden, um einen bestimmten Wert der Depolarisation bzw. des Drehwinkels zu ergeben. So zeigt ein Blick auf die Kurven der Abb. 26 und 27, daß die Leuchtdauer der  $D$ -Linien beträchtlich kürzer sein muß als die der Hg-Linie 2536,7, der als einer Interkombinationslinie wegen der geringeren Übergangswahrscheinlichkeit eine relativ lange Verweilzeit des Atoms im erregten Zustand entspricht. Zahlenmäßig erhält man für die Linie 2536,7  $\tau = 1,1 \cdot 10^{-7}$  sec und für  $D_2$   $\tau = 1 \cdot 10^{-8}$ . Für die Cd-Linie 3261 ( $2^3P - 1^1S_0$ ) ist die depolarisierende Wirkung eines Magnetfeldes in der Beobachtungsrichtung noch viel stärker als bei der Linie 2537 des Hg, ein Feld von weniger als 0,1 Gauß genügt schon, um die Polarisation vollständig zu zerstören. Das



bedeutet, daß die mittlere Lebensdauer im erregten Zustande noch wesentlich größer ist als beim Hg, in guter Übereinstimmung mit der früher erwähnten Tatsache<sup>1</sup>, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für diese Interkombinationslinie des Cd einen äußerst geringen Wert besitzt (429, 391, 586).

Wendet man statt konstanter Magnetfelder solche an, die durch Wechselströme in einem Solenoid hervorgerufen werden, so bleibt dies auf das Resultat ohne Einfluß, solange die Wechselperiode

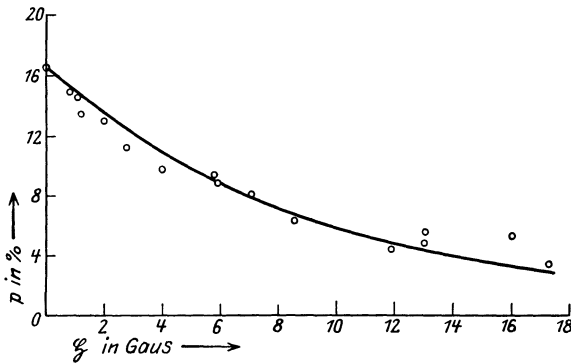


Abb. 27. Abnahme der Polarisation der Na-Resonanz bei Beobachtung ||  $\xi$ .

groß ist im Verhältnis zur der Feldstärkeentsprechenden Präzessionsumlaufperiode. Sobald aber die Wechselzahl größer wird als die Umlauffrequenz — für die Hg-Atome im  $2^3P_1$ -Zustand also, bei Feldstärken zwischen 1 und 3 Gauß, von der Größenordnung  $10^6 \text{ sec}^{-1}$  —, dann vollführt die Präzessionsbewegung nie einen ganzen Kreis, sondern wird bei jedem Wechsel rückläufig und artet mit weiter zunehmender Wechselzahl in eine Pendelung von immer abnehmender Amplitude um die Lage des ursprünglichen linearen Oszillators aus: so verschwindet bei Beobachtung in Richtung der magnetischen Kraftlinien die Depolarisation schließlich vollständig; je größer die effektive Feldstärke des verwandten Wechselfeldes ist, desto größer wird  $\nu$ , desto größer ist auch die Wechselzahl, bei der dieser Zustand erreicht wird. Für ein Feld von 1,13 Gauß fanden FERMI und RASSETTI bei der Wechselzahl  $n = 5 \cdot 10^6$  praktisch keine depolarisierende Wirkung mehr, bei 1,87 Gauß war bei gleichem  $n$  die Wirkung schon deutlich vor-

<sup>1</sup> Vgl. S. 38.

handen, während bei 2,13 Gauß der Depolarisationsgrad in diesem Wechselfelde noch ebenso groß war wie in einem konstanten Magnetfeld. Die Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Polarisationsgrad, Feldstärke und Wechselzahl gestatten es, die Präzessionsgeschwindigkeit  $\nu$  zu ermitteln: man erhält eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nur, wenn man für die Hg-Linie 2536,7 das  $\frac{3}{2}$ -fache der normalen Larmorpräzession einführt. Würde man diese selbst als gültig annehmen, so müßte bei einer Frequenz  $n = 5 \cdot 10^6$  erst im Felde von 3,2 Gauß die Wirkung der Wechsel (im Vergleich zum stationären Feld gleicher Intensität) verschwinden und nicht wie in Wahrheit im Felde  $\frac{3}{2} \cdot 3,2 = 2,14$  Gauß.

Aus den Ergebnissen von FERMI und RASETTI, die qualitativ auch von BREIT und ELLETT bestätigt worden sind, ergibt es sich als selbstverständliche Folge, daß der ältere WOODSche Versuch, den Polarisationsgrad der Hg-Resonanz durch das magnetische Wechselfeld eines die Resonanz nicht selbst erregenden Lichtstrahls großer Intensität zu beeinflussen, ohne positives Resultat bleiben mußte: im Verhältnis zu den hier vorhandenen hohen Wechselzahlen sind die dabei auftretenden magnetischen Feldintensitäten — WOOD errechnete bei seiner Versuchsanordnung, bei der er hochkonzentrierte Sonnenstrahlung verwandte, etwa 3 Gauß — noch viel zu klein (<sup>395, 360, 635</sup>).

## § 5. Der Starkeffekt in der Resonanzstrahlung.

Was im § 3 über den Zeemaneffekt der Resonanzlinien gesagt worden ist, gilt genau ebenso für den Starkeffekt: eine Spektrallinie, die bei irgendeiner Erregungsart, etwa in der Geislerentladung, durch elektrische Felder beeinflusst wird, muß den gleichen Effekt auch bei Erregung durch Einstrahlung aufweisen. Ein Unterschied gegenüber dem Zeemaneffekt besteht nur darin, daß die eigentlichen Resonanzlinien, die Übergängen des Leuchtelektrons zwischen den tiefsten Energiestufen entsprechen, ganz allgemein gegen die Einwirkung elektrischer Felder sehr unempfindlich sind. PASHEN und GERLACH konnten keine Veränderung der Absorption und der Emission der Hg-Linie 2536,7 in einem Feld von 14000 Volt/cm sicherstellen, die ihre Meßgenauigkeit von etwa  $5 \cdot 10^{-5}$  Å übertroffen hätte (<sup>169</sup>). An den D-Linien des Na

erhielt LADENBURG bei Feldern  $> 100\,000$  Volt/cm in der Absorption erst eine Verschiebung von der Größenordnung  $0,01 \text{ \AA}$ . Immerhin gelang es ihm, qualitativ den gleichen Effekt auch in der Resonanzemission des Na-Dampfes nachzuweisen: das von dem Dampf ausgesandte  $D$ -Licht wird in einem mit Na-Dampf gefüllten Absorptionsrohr merklich weniger geschwächt, wenn der zur Resonanz erregte Dampf sich in dem elektrischen Felde befindet, als ohne ein solches Feld, die Linien sind also in dem ersten Falle verbreitert oder verschoben. Durch Einschaltung eines Nicols in den Beobachtungsweg konnte weiter gezeigt werden, daß diese Verschiebung sowohl die  $\sigma$ -Komponenten ( $\perp$  zu den elektrischen Kraftlinien) als die  $\pi$ -Komponenten ( $\parallel$  zu den Kraftlinien) betrifft. Einfallender Strahl und Beobachtungsrichtung lagen senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien (<sup>470, 463</sup>).

Daß die Serienlinien, die bei Überführung des Atoms zwischen höheren Anregungsstufen auftreten, auch bei Anregung durch Einstrahlung einen leichter nachweisbaren Starkeffekt ergeben, konnte TEREININ für einige Linien des Quecksilbers zeigen, wobei er sich der „stufenweisen“ Anregung durch das Gesamtlicht eines gekühlten Hg-Bogens bediente: Befand sich der Hg-Dampf in einem elektrischen Felde von  $50\,000$  Volt/cm, so fehlten in der Fluoreszenz alle Linien, die von den Niveaus  $3^3D_{1,2,3}$  und  $3^1D_2$  ausgehen ( $5770$ ,  $5791$ ,  $3650$  usw., vgl. Abb. 9, S. 26) und die sonst vorhanden waren, während nicht nur die Resonanzlinie, sondern auch die von  $2^3S_1$  ausgehenden Linien ( $5461$ ,  $4358$  usw.) unbeeinflusst waren. Die im Felde ausbleibenden Linien werden offenbar in der Absorption so stark verschoben, daß sie von der natürlichen Linienbreite in der Primärstrahlung nicht mehr überdeckt werden, und da diese von der Größenordnung  $10^{-2} \text{ \AA}$  ist, muß die fragliche Verschiebung mindestens den nämlichen Wert erreichen. Man sieht ohne weiteres ein, daß es sich dabei nur um eine Veränderung des oberen Erregungszustandes ( $3^3D_1$  bzw.  $3^1D_2$ ) durch das elektrische Feld handeln kann (<sup>594</sup>).

Sehr viel empfindlicher als derartige Methoden, die einen Einfluß des elektrischen Feldes auf die spektrale Lage der Linien feststellen sollen, sind gerade wie im Falle des Zeemaneffektes Untersuchungen über den Polarisationszustand der Sekundärstrahlung, und mit ihrer Hilfe ist es auch HANLE gelungen, die Wirkung von Feldern zwischen  $10\,000$  und  $100\,000$  Volt auf die

Hg-Resonanzlinie in jeder wünschbaren Weise klarzustellen<sup>(431)</sup>. Die Erscheinungen sind für die verschiedenen Orientierungen von Primärstrahlrichtung und Beobachtungsrichtung, Lage des Vektors  $\mathcal{E}$  im erregenden Licht und den Kraftlinien  $\mathfrak{F}$  des äußeren elektrischen Feldes durchweg analog denen im magnetischen Feld; doch lassen sie sich hier nicht im gleichen Maße wie vorher für die normale Zeemanaufspaltung nach dem Modell des klassischen isotropen Isolators berechnen. Dies zeigt sich deutlich in einem im § 2 noch nicht explizite behandelten Fall, der im Anschluß an die dort besprochenen als IV bezeichnet werden möge: es sei in Abb. 19  $\mathcal{E} \parallel X$ , also parallel zur Beobachtungsrichtung, und  $\mathfrak{H} \parallel Z$  bzw.  $\mathfrak{F} \parallel Z$ . Bei Abwesenheit jeden Feldes ist unter diesen Umständen die Intensität der Fluoreszenzstrahlung sehr klein, eine Polarisation nicht vorhanden; unter der Wirkung eines Magnetfeldes  $\parallel Z$  stellen sich die Rotoren  $r$  in die  $XY$ -Ebene, sie allein werden also durch  $\mathcal{E}$  angeregt (nicht dagegen der lineare Oszillator  $e$ , der ja  $\parallel \mathfrak{H}$ , also  $\perp \mathcal{E}$  steht), und somit ist für den Beobachter das Fluoreszenzlicht in der  $XY$ -Ebene, d. h. mit dem elektrischen Vektor  $\parallel Y$  polarisiert. Ersetzt man  $\mathfrak{H}$  durch ein elektrisches Feld  $\mathfrak{F}$ , so wird der durch  $\mathcal{E}$  angeregte Oszillator  $\perp \mathfrak{F}$  schwingend nach der klassischen Theorie nur in seiner Frequenz, nicht aber seiner Schwingungsrichtung beeinflußt; und der Polarisationsgrad würde daher wie bei Abwesenheit eines Feldes = 0 bleiben. Statt dessen erhält HANLE wieder eine lineare Polarisation der Resonanzstrahlung  $\parallel Y$ . Alle Beobachtungen von HANLE lassen sich dagegen nach der Quantentheorie wiedergeben, wobei für die elektrische Aufspaltung der Terme nach H. A. KRAMERS dieselben Quantenzahlen maßgebend sind wie für die magnetischen — mit dem Unterschied jedoch, daß positives und negatives Vorzeichen für einen gegebenen  $m$ -Wert wohl verschieden gerichteten Einstellungen des Atoms relativ zum Felde entsprechen, die aber energetisch gleichwertig sind. Übergänge aus zwei solchen Niveaus, die durch  $\pm m$  gekennzeichnet sind, nach demselben Grundniveau ergeben daher verschiedenen Polarisationszustand (nach den auf S. 93 angegebenen Regeln), aber gleiche Frequenz der emittierten Strahlung. An Stelle der in den Abb. 20 bis 22 gegebenen magnetischen Niveauschemata haben also nun für die Hg-Resonanzlinie und die beiden  $D$ -Linien diejenigen der Abb. 28 bis 30 zu treten<sup>(431, 463)</sup>.

Mit ihrer Hilfe lassen sich dann genau, wie es vorher für die magnetische Beeinflussung der Polarisation geschehen ist, alle von HANLE an der Hg-Resonanzlinie in starken elektrischen Feldern (100 000 Volt/cm) gemachten Beobachtungen ganz schematisch ablesen: man hat nur festzustellen, welche Übergänge (entsprechend Komponenten  $\parallel$  oder  $\perp \mathfrak{E}$ ) durch die einfallende Strahlung angeregt werden, und welche Komponenten aus den so erreichten Anregungsniveaus heraus emittiert werden können. In schwachen Feldern ( $\approx 10\,000$  Volt/cm) muß auch hier wieder eine Entartung angenommen werden, die dadurch verursacht wird, daß die Richtungsquantelung nicht mehr vollständig ist, wenn die Dämpfungskonstante der Schwingung ( $= \frac{1}{2\tau}$ ) vergleichbar wird mit der Frequenzaufspaltung. Ebenso wie in schwachen Magnetfeldern die

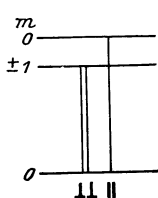


Abb. 28. Stark-effekt der Hg-Linie.

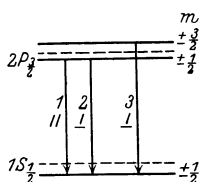


Abb. 29. Starkeffekt von  $D_2$ .

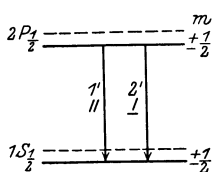


Abb. 30. Starkeffekt von  $D_1$ .

Entartung in einem Fall in die Erscheinung trat, indem an Stelle der erwarteten vollständigen Depolarisation eine partielle lineare Polarisation unter gleichzeitiger Drehung der Polarisationsebene beobachtet wurde, so macht sie sich in schwachen elektrischen Feldern bei einer Orientierung geltend, bei der an Stelle vollständiger Depolarisation eine partielle elliptische Polarisation auftritt. Beide Male wird das Phänomen dadurch verursacht, daß, während zwei entgegengesetzt zirkuläre Wellenzüge, wenn sie (von zwei verschiedenen Atomen ausgesandt) miteinander nicht interferieren können, unpolarisiertes Licht ergeben müßten, im schwachen Feld in Wahrheit eine teilweise Kohärenz der beiden Wellen vorhanden ist.

HANLE hat dann schließlich auch noch Versuche über die gleichzeitige Wirkung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes auf den Polarisationszustand der Hg-Resonanzlinie durchgeführt. Als Resultat ergab sich, daß nur das stärkere der beiden Felder

für die Richtungsquantelung und daher auch für die Natur der Emissionslinie maßgebend ist; dabei hat als „stärkeres“ Feld dasjenige zu gelten, das die größere Termaufspaltung verursacht: so ist ein elektrisches Feld von 60000 Volt/cm stärker als ein Magnetfeld von 0,8 Gauß, d. h. unter diesen Bedingungen ist das elektrische Feld ausschlaggebend; dagegen ist ein Magnetfeld von 2 Gauß stärker als ein elektrisches Feld von 60000 Volt/cm. Bei „Gleichheit“ des elektrischen und magnetischen Feldes (etwa 1 Gauß und 60000 Volt) existiert im allgemeinen keine bestimmte Quantelung. Die hier gemachten Zahlenangaben beziehen sich natürlich nur auf die Hg-Linie 2536,7 — sie sind bedingt durch die für diese Linie gegebenen Werte der Zeeman- und Starkaufspaltung.

## § 6. Polarisation und magnetische Empfindlichkeit der Bandenfluoreszenz von Dämpfen.

Während die Frage nach der Polarisation der Atom-Resonanzstrahlung lange umstritten war, konnte WOOD eine partielle Polarisation der von Molekülen ausgesandten Bandenfluoreszenz bei Beobachtung senkrecht zur Primärstrahlrichtung schon bald nach der Entdeckung der Resonanzspektren sicherstellen, zuerst an der Fluoreszenz des K und Na, bald darauf auch an der des Jod (<sup>255, 268</sup>). Es hängt dies wohl damit zusammen, daß hier ein Einfluß äußerer Magnetfelder gar nicht vorhanden oder doch zum mindesten so klein ist, daß er bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden konnte; daher ist es auch nicht möglich, die Erscheinungen im feldfreien Raum aus denen in einem Magnetfeld von bestimmter Orientierung theoretisch herzuleiten. Andererseits liegt der Gedanke nahe, daß man als klassisches Modell für den Schwingungsmechanismus eines zweiatomigen Moleküls nicht einen isotropen Oszillator annehmen darf, da in einem solchen Molekül durch seine Symmetrieachse eine sehr ausgesprochene Vorzugsrichtung festgelegt ist. Setzt man umgekehrt einen vollkommen anisotropen Oszillator voraus, so erhält man, wie schon erwähnt, bei statistischer Verteilung der ruhenden Oszillatoren und bei Einstrahlung linear polarisierten Lichtes für die Fluoreszenz einen Polarisationsgrad von 50%<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Ist die Anisotropie nicht vollständig, so ergibt sich für  $p$  ein Wert zwischen 50% und 100%.

Diese Annahme ist zur Erklärung seiner Beobachtungen von WOOD selbst und verschiedenen Autoren gemacht, am vollständigsten von WAWILOW und LEWSCHIN diskutiert worden. Auch wenn das erregende Licht unpolarisiert ist, bleibt das Fluoreszenzlicht bei Beobachtung senkrecht zum Primärstrahl partiell polarisiert, und zwar berechnet sich dann der Polarisationsgrad zu

$$p_n = \frac{p_p}{2 - p_p},$$

wenn  $p_p$  der Polarisationsgrad unter sonst gleichen Verhältnissen bei polarisierter Erregung ist; also für  $p_p = 50\%$ ,  $p_n = 33\%$  (<sup>622</sup>).

In Wahrheit sind jedoch die durch die Moleküle dargestellten anisotropen Oszillatoren nicht als ruhend zu denken, vielmehr führen sie thermische Rotationsbewegungen mit Frequenzen von der Größenordnung  $10^{11}$  aus, so daß also, wenn die Leuchtdauer auch hier wieder  $\sim 10^{-8}$  sec ist, jedes angeregte Molekül, ehe sein Emissionsprozeß vollendet ist, eine sehr große Anzahl von Umdrehungen durchgemacht hat. Daß dadurch ein ohne Rotation vorhandener Polarisationsgrad herabgesetzt wird, ist ohne weiteres klar, eine einfache Überlegung zeigt aber, daß er nicht ganz vernichtet wird, solange nur die Rotationsachsen ihre Richtung behalten: beschränkt man sich der Kürze halber auf Drehungen um die drei Koordinatensachsen, so werden, bei Beobachtung längs  $X$ , nur Rotationen um die  $X$ -Achse eine vollständige Depolarisation herbeiführen, während Rotationen um die  $Y$ - oder  $Z$ -Achse auf den Polarisationszustand des von dem linearen Resonator ausgesandten Lichtes gar keinen Einfluß haben. Bei exakter Durchführung der Integration über alle möglichen Drehachsen errechnen WAWILOW und LEWSCHIN für den streng anisotropen Oszillator

$$p_p = 14,3\%{}^1.$$

Vorausgesetzt ist dabei, daß die Leuchtdauer sehr groß ist gegenüber der Umdrehungsgeschwindigkeit; ist diese Bedingung erfüllt, dann bleibt es ohne Bedeutung, wie groß der Absolutwert der letzteren ist, die relativ nicht sehr beträchtlichen Unterschiede, wie sie durch die ungleichen Trägheitsmomente der einzelnen

<sup>1</sup> Da für den isotropen Oszillator auch bei Rotation  $p_p = 100\%$  bleibt, kann somit für den unvollständig anisotropen rotierenden Oszillator  $p_p$  jeden Wert zwischen 14% und 100% annehmen.

Molekülsorten oder die Temperatur verursacht werden, können keinen merklichen Einfluß ausüben. Der Versuch von DUNOYER, einen Zusammenhang zwischen dem Polarisationsgrad der Fluoreszenz der Alkalimetalle Na, K, Rb und ihrem Atomgewicht nachzuweisen, ist auch, was die von ihm beigebrachten experimentellen Daten anlangt, nicht gelungen<sup>(40)</sup>. Die maximalen von ihm mitgeteilten Polarisationsgrade sind:

Tabelle 15.

	Rb (250°)	K (300°)	Na (300°)	J <sub>2</sub> (20°)
$p_p =$	38,5	37,5	36	18%

Für das sehr viel schwerere Jod wurde dagegen bei Zimmertemperatur ein wesentlich niedrigerer Wert von  $p$  gefunden. Die von DUNOYER beobachtete Temperaturabhängigkeit der Polarisation bei den Alkalidämpfen ist wohl sicher nur sekundärer Natur und durch die gleichzeitig erfolgende Änderung der Dampfdichte zu erklären<sup>1</sup>; dafür spricht schon seine weitere Angabe, daß der Einfluß der Temperatur sehr viel kleiner wird, wenn man nicht mit gesättigtem, sondern mit überhitztem K-Dampf arbeitet. Für Joddampf von konstanter Dichte (bei 20° gesättigt) ist die Unabhängigkeit der Polarisation des Fluoreszenzlichtes innerhalb ziemlich weiter Grenzen sichergestellt, nämlich von 20° bis 350°, was einer Erhöhung der molekularen Rotationsgeschwindigkeit auf das 1,5fache entspricht<sup>(189)</sup>. Auf den Polarisationsgrad der Jodfluoreszenz ist ferner die Wellenlänge des erregenden Lichtes ohne Einfluß; 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 der anderen ausgezeichnet. Das gleiche gilt für die Resonanzspektra des Na. Diese Beobachtung WOODS erschien anfänglich einigermaßen überraschend, ergibt sich aber aus unserer jetzigen Auffassung als selbstverständliche Folgerung, da ja die Polarisation der emittierten Strahlung wesentlich wohl nur von der Art des Elektronenüberganges und dem Rotationszustand des Moleküls bedingt sein dürfte — die für alle Linien einer Resonanzserie identisch sind —, nicht aber von der Größe der Änderung in der Kernschwingungsenergie, durch die

<sup>1</sup> Vgl. hierzu auch § 6 des folgenden Kapitels.



allein die einzelnen Emissionsprozesse der verschiedenen Linien einer Serie sich unterscheiden.

Ebenso wie die Polarisation bei polarisierter Erregung ist auch die eng mit ihr zusammenhängende ungleichmäßige Intensitätsverteilung der Fluorescenzemission in einer Ebene senkrecht zum Primärstrahl bei der Joddampffluorescenz viel früher beobachtet worden als bei der Resonanzstrahlung des Hg: in der Richtung  $\parallel$  zum elektrischen Vektor  $\mathcal{E}$  der erregenden Strahlung fanden FRANCK und HERTZ die Fluorescenzhelligkeit um etwa 17% kleiner als in der Richtung  $\perp \mathcal{E}$  (52).

Der Einfluß von Magnetfeldern auf die Bandenabsorptionsspektren ist äußerst gering; ein direkter Nachweis für das Vorhandensein von Zeemaneffekten ist bis jetzt noch nicht gelungen, auch in Feldern von 20000 Gauß ist z. B. die Verschiebung der Linien in den sichtbaren Joddampfbanden sicher kleiner als  $0,01 \text{ \AA}$ : das Aussehen der Absorptionsbanden bleibt auch bei Verwendung hoch auflösender Spektralapparate ganz unverändert; daß gleichwohl Zeemaneffekte von allerdings sehr geringer Stärke existieren, beweist das Auftreten der von WOOD sowohl an den Alkalidämpfen wie am Joddampf beobachteten sogenannten „magnetischen Rotationsspektren“, die man erhält, wenn man ein mit dem betreffenden Dampf gefülltes Absorptionsrohr zwischen gekreuzten Nicols einem longitudinalen Magnetfeld aussetzt: die Erscheinung beruht auf der Drehung der Polarisationsebene in der unmittelbaren Umgebung der einzelnen Absorptionslinien und ist gerade wie das analoge Phänomen in einatomigen Dämpfen durch die Wirkung eines longitudinalen Zeemaneffektes zu erklären<sup>1</sup>. In keinem ursächlichen Zusammenhang mit diesem sehr schwachen Effekt steht die von STEUBING entdeckte, unter Umständen außerordentlich bedeutende Schwächung der Fluorescenzhelligkeit im Joddampf, wenn man diesen in ein starkes Magnetfeld bringt; sie ist, wenigstens in Feldern unter 20000 Gauß, im grünen Teil des Spektrums größer als im gelbroten, so daß also eine relative Intensitäts-

<sup>1</sup> Bei weitem nicht alle Bandenlinien erscheinen in den „magnetischen Rotationsspektren“, sondern vorzugsweise nur die in der Nähe der Bandenköpfe, d. h. mit kleinen  $m$ -Werten (geringer Rotationsenergie): von diesen zeigen wieder manche positiven, andere negativen Drehsinn, und zwar gehören nach der von LOOMIS durchgeführten Analyse der Joddampfbanden die ersten den  $P$ -, die zweiten den  $R$ -Zweigen der Fortrat-Parabeln an.

verschiebung nach langen Wellen zu erfolgt — in monochromatisch erregten Resonanzspektren ist demgemäß die Helligkeitsabnahme für die Linien mit kleiner Ordnungsnummer am größten, während sie für die Linien mit höherer Ordnungsnummer immer kleiner wird. Sehr stark ist auch der Einfluß der Dampfdichte auf den Effekt. In gesättigtem Dampf von  $0^\circ$  ( $p = 0,03$  mm) sinkt bei 14000 Gauß die Intensität bereits um 35%, bei 30000 Gauß sogar um 90%; schon bei Zimmertemperatur ( $p = 0,4$  mm) ist der Helligkeitsunterschied mit und ohne Feld weit geringer, bei  $40^\circ$  ( $p = 1,2$  mm) ist er kaum noch nachweisbar. Eine Erklärung, die der Gesamtheit dieser Beobachtungen gerecht wird, steht zur Zeit noch aus; sicher scheint nur das eine zu sein, daß nicht die unerreichten Moleküle bereits durch das Feld verhindert werden, in den erregten Zustand überzugehen, da ja das Absorptionsspektrum keine merkliche Änderung erleidet, sondern daß erst die Rückkehr aus dem Erregungszustand auf dem normalen Wege — unter Aussendung von Fluoreszenzstrahlung — unterbunden wird (<sup>219, 220, 221</sup>). FRANCK hat die Hypothese aufgestellt, daß durch die Wirkung des Magnetfeldes die Anregungsenergie ganz auf die Kernschwingung übertragen werden und so zur Dissoziation des Moleküls führen kann (<sup>220</sup>); damit ist aber die Druckabhängigkeit des Phänomens schwer in Einklang zu bringen, und noch weniger wohl die Tatsache, daß die einzelnen Linien eines Resonanzspektrums bei scharfer Erhaltung der Struktur des Spektrums so ungleich geschwächt werden — von einer gleichzeitigen Überführung des Resonanzspektrums in das vollständige Bandenspektrum, wie wir sie später als Folge von Zusammenstößen kennenlernen werden, ist auf den STEUBINGSchen Photogrammen keine Andeutung zu sehen. Warum aber von allen gleichmäßig erregten Molekülen durch das Magnetfeld mit Vorliebe die zur Dissoziation gebracht werden sollen, die sonst später beim Emissionsprozeß einen größeren Teil ihrer Kernschwingungsenergie in Strahlung verwandeln würden, ist kaum einzusehen, man müßte denn zwei wesentlich voneinander unabhängige Wirkungen des Magnetfeldes postulieren: einerseits Dissoziation, andererseits Erschwerung von Übergängen unter Abgabe großer Kernschwingungsenergiebeträge — das letztere müßte aber dann sich auch im Absorptionsspektrum geltend machen.

Bemerkenswert ist, daß eine Schwächung der Fluoreszenzintensität durch Magnetfelder weder an den ultravioletten Re-

sonanzbanden des Jods noch an den Fluoreszenzbanden von S, Se, Te aufgefunden werden konnte; allerdings scheinen die betreffenden Beobachter die mögliche Bedeutung des Dampfdruckes bei diesen Untersuchungen nicht berücksichtigt zu haben. Eine Einwirkung elektrischer Felder auf die Fluoreszenzhelligkeit des Joddampfes ist nicht nachweisbar <sup>(511, 562)</sup>.

## Fünftes Kapitel.

# Störung der Resonanzstrahlung durch Zusammenstöße.

## § 1. Die verschiedenen Wirkungsmöglichkeiten von Zusammenstößen.

Der ungestörte Verlauf einer Resonanzemission, wie er bis jetzt im allgemeinen angenommen wurde, hat zur Voraussetzung, daß die erregten Atome zwischen dem Moment der Absorption und der vollendeten Ausstrahlung keine Zusammenstöße mit fremden Molekülen erleiden; ist diese Bedingung nicht erfüllt, so ist die Folge eine zweifache: einerseits wird der durch die Einstrahlung erreichte Zustand des erregten Systems verändert, andererseits wird die Erregungsenergie ganz oder teilweise auf das kollidierende System übergehen. Die Wirkung eines Zusammenstoßes ist daher in hohem Grade abhängig von der Natur der beiden an dem Vorgang beteiligten Atome oder Moleküle, für die großen Unterschiede in der spezifischen Wirksamkeit solcher Kollisionen läßt sich jedoch heute erst in den wenigsten Fällen eine theoretische Deutung geben. Sehr klein ist die Wahrscheinlichkeit, daß bei dem Zusammenstoß der Hauptteil der Erregungsenergie in kinetische Energie überführt wird, obwohl auch dieser Fall eintreten muß, da ja umgekehrt durch den Zusammenstoß schnell bewegter Moleküle — etwa in Kanalstrahlen — Lichtemission angeregt werden kann. Es bleibt also vor allem die Möglichkeit, daß entweder das primär erregte System — evtl. unter Durchbrechung der hier nicht mehr geltenden Auswahlregeln — in einen nah benachbarten Quantenzustand übergeht, wobei der kleine

positive oder negative Energieüberschuß aus dem Reservoir der kinetischen Wärmeenergie kompensiert wird: dann wird im allgemeinen ein anderes als das normal zu erwartende Resonanzspektrum zur Emission gelangen. Der geringste derartige Eingriff in den Zustand des erregten Systems besteht in einer bloßen Störung der gegebenen Elektronenbahnen ohne Überführung in ein anderes diskretes Quantenniveau — dem entspricht nicht das Auftreten neuer Linien im Emissionsspektrum, sondern nur eine Verbreiterung der ohne die Zusammenstöße scharfen Linien, wie sie nach der klassischen Theorie durch die LORENTZsche Stoßdämpfung verursacht wird.

Oder aber das zweite (stoßende) System besitzt Energiestufen, die ihm gestatten, den größten Teil des primär eingestrahnten  $h \cdot \nu$  seinerseits als Erregungsenergie zu übernehmen: dies führt zu einer vollkommenen Vernichtung der direkt angeregten Fluoreszenz, kann dagegen zu irgendwelchen tertiären Vorgängen den Anlaß geben. Dabei braucht es sich nicht um rein optische Phänomene zu handeln, wie sie hier im allgemeinen mit Erregungsprozessen in Verbindung gebracht werden: vollständige Ionisation, Dissoziation oder endotherme Neubildung von Molekülen sind mit unter die möglichen energieaufnehmenden Veränderungen zu rechnen, und ebenso Deformationen in den Elektronenschalen stark elektronegativer Moleküle (Sauerstoff, Halogene), über deren Natur noch kaum etwas bekannt ist, die aber sicher imstande sind, erregten Atomen ihre Energie zu entziehen; denn durch Anwesenheit von elektronegativen Gasen wird jede bekannte Dampffluoreszenz vollkommen ausgelöscht. Umgekehrt ist bei den abgeschlossenen Elektronenschalen der Edelgase irgendein Übergreifen elektrischer Molekularfelder am wenigsten zu erwarten, und da auch ihre Erregungspotentiale durchweg sehr hoch liegen, geht von ihnen bei Zusammenstößen mit erregten Atomen fast ausschließlich eine Wirkung der zuerst beschriebenen Art aus.

## § 2. Linienverbreiterung und Überführung der erregten Systeme in benachbarte Quantenzustände.

Daß die Absorptionslinien von Gasen und Dämpfen durch Zumischung fremder Gase von hohem Druck verbreitert werden, ist lange bekannt. Für die Resonanzlinie des Quecksilbers hat

ORTHMANN zeigt, daß die Größe dieser Verbreiterung bei Zusatz von Wasserstoff quantitativ mit dem nach der Stoßdämpfungstheorie berechneten Wert übereinstimmt; so fand er bei Zimmertemperatur und 250 mm Wasserstoff etwa das  $2^{1/2}$ -fache der Dopplerbreite. Dabei hat eine Verkürzung der mittleren Stoßzeit durch Temperaturerhöhung bei konstanter Dichte genau die selbe Wirkung wie eine entsprechende Vergrößerung der Gasdichte bei konstanter Temperatur<sup>(515)</sup>. Will man den gleichen Effekt auch für Resonanzlinien in Emission nachweisen, so muß man dem Hg-Dampf solche Gase beimischen, bei denen nicht eine andere Wirkung (Schwächung der Fluoreszenz) überwiegt, also in Betracht der oben besprochenen Gründe Edelgase; unter diesen Umständen findet man tatsächlich eine Verbreiterung der Emissionslinie von genau derselben Größe, wie sie vorher für die Absorption aufgetreten war; und dabei ist diese Verbreiterung ganz unabhängig davon, ob in der Primärstrahlung die erregende Linie scharf oder ihrerseits schon verbreitert ist. Man versteht das ohne weiteres, wenn man bedenkt, daß die mittlere Stoßzeit merklich kleiner sein muß als die mittlere Verweilzeit der Atome im angeregten Zustand, damit die Verbreiterung durch Stoßdämpfung merklich wird gegenüber der natürlichen Dopplerbreite der Linie. Dann aber wird im allgemeinen ein Atom, das mit einer bestimmten Frequenz  $\nu_1$  (aus irgendeiner Stelle der ganzen Linienbreite  $\Delta\nu$ ) angeregt worden ist, weil es infolge seines gerade in diesem Augenblick durch die Konfiguration der benachbarten Moleküle verursachten Zustandes die Frequenz  $\nu_1$  aus der erregenden Strahlung herausabsorbierte, vor dem Eintritt des Emissionsprozesses eine Reihe weiterer Zusammenstöße erlitten haben und daher im Moment der Emission sich in einem Zustand befinden, der durch die Frequenz  $\nu_2$  (an einer anderen Stelle des Intervalls  $\Delta\nu$ ) charakterisiert ist<sup>(517)</sup>.

Wegen der daraus resultierenden Linienverbreiterung kann der Zusatz eines Edelgases von hohem Druck zum Quecksilberdampf einer Hg- bzw. zum Natriumdampf einer Na-Resonanzlampe unter Umständen die Helligkeit der von ihr ausgesandten Resonanzlinie auf ein Vielfaches steigen: wenn nämlich zur primären Erregung direkt das Licht eines Bogens dient, so ist in diesem trotz aller Vorsichtsmaßregeln die Resonanzlinie wohl immer noch mehr oder weniger stark selbstumgekehrt, hat also ihr Intensitätsmaxi-

zum nicht in der Linienmitte. Wird die Absorptionslinie im Resonanzgefäß verbreitert, so wird dadurch die Intensität der für die Erregung in Betracht kommenden Strahlung und damit auch die Fluoreszenzhelligkeit vermehrt (349).

Der gleiche Effekt ist im Prinzip auch noch vorhanden, wenn man statt eines Edelgases irgendein anderes Zusatzgas verwendet; nur überlagert sich ihm dann noch die gleich im folgenden zu besprechende Auslöschung, und, je nach dem Überwiegen der einen oder der anderen Wirkung, beobachtet man eine Verstärkung oder eine Abschwächung der Fluoreszenzintensität.

Die beiden  $2P$ -Niveaus des Na ( $2^2P_{\frac{1}{2}}$  und  $2^2P_{\frac{3}{2}}$ ) sind, entsprechend dem engen Dublett Abstand der  $D$ -Linien, energetisch nur sehr wenig — um ca. 0,01 Volt — voneinander entfernt, daher erscheint, auch wenn die erregende Strahlung nur eine der  $D$ -Linien aufweist, in der Emission alsbald neben dieser die andere  $D$ -Linie, wenn die Resonanzlampe außer dem Na-Dampf noch Wasserstoff von geringem Druck enthält; erreicht der Partialdruck des  $H_2$  die Größenordnung von 1 mm, so strebt die relative Intensität der beiden Linien — ganz unabhängig, ob  $D_1$  oder  $D_2$  zur Erregung dient — dem Normalwert 1:2 zu, wie er etwa in einer schwach beschickten Kochsalzflamme vorhanden ist; durch die Zusammenstöße mit den  $H_2$ -Molekülen wird die statistisch wahrscheinlichste Verteilung der Elektronen auf die beiden  $2^2P$ -Bahnen der einzelnen erregten Atome erreicht. Ebenso wirkt Erhöhung des Na-Dampfdruckes selbst, und zwar mit sehr viel größerer Wahrscheinlichkeit; denn schon ein Na-Dampfdruck von 0,015 mm (Sättigungsdruck bei  $300^\circ$ ) ergibt denselben Ausgleich in der relativen Helligkeit der beiden  $D$ -Linien bei Einstrahlung allein von  $D_2$  oder  $D_1$ , wie er bei einem  $H_2$ -Partialdruck von 0,25 mm erreicht wird (280). Es kann dies als erstes Beispiel für die im folgenden sich noch oft wiederholende Tatsache dienen, daß erregte Atome auf Einwirkungen von Atomen derselben Gattung in viel höherem Maße — bzw. über größere Entfernungen — reagieren als auf solche von Fremdatomen. Die gleiche Erklärung muß man wohl für die Tatsache annehmen, daß nach PASCHEN das Resonanzdublett des Orthoheliums in der normalen Intensitätsverteilung reemittiert wird, obwohl die in der Primärstrahlung sehr viel schwächere kurzwellige Komponente  $10829,11 \text{ \AA}$  dementsprechend von den durch Elektronenstoß in den metastabilen  $2^3S_1$ -Zustand

versetzten He-Atomen auch viel weniger stark absorbiert wird als die Hauptlinie des Dubletts (<sup>168</sup>). Aber auch die Emission der *D*-Linien bei primärer Bestrahlung des Na-Dampfes mit dem zweiten Hauptseriendublett (3303 Å), die früher durch eine spontane stufenweise Rückkehr des Leuchtelektrons erklärt wurde, muß teilweise zum mindesten auf Zusammenstöße zurückgeführt werden. Eine solche Deutung ist zulässig, weil bei den in Frage stehenden Versuchen von STRUTT sicher hinreichend große Dampfdichte vorhanden war; ihre Richtigkeit aber hat FRANCK durch folgende Überlegung in hohem Grade wahrscheinlich gemacht: Wenn durch Absorption der ultravioletten Linien Atome in einen der  $3\ ^2P$ -Zustände versetzt worden sind und dann durch einen Zusammenstoß in einen  $2\ ^2P$ -Zustand zurückfallen, so muß die dabei frei werdende Energie von 1,64 Volt als Bewegungsenergie auf die kollidierenden Moleküle sich verteilen, diese müssen also viel größere Geschwindigkeit besitzen als es dem Temperaturgleichgewicht entspricht, und somit muß die dann von einem solchen Atom in  $2\ ^2P$  ausgesandte Strahlung einen abnorm großen Dopplereffekt besitzen: d. h. die Linien sollten stark verbreitert sein. Tatsächlich wird das unter diesen Bedingungen emittierte *D*-Licht beim Durchgang durch eine dicke Schicht Na-Dampf nicht merklich geschwächt, während die normale unter den gleichen Versuchsbedingungen hervorgerufene Resonanzstrahlung in einer solchen Dampfschicht vollkommen absorbiert wird (<sup>362</sup>).

### § 3. Die metastabilen Zustände des Hg.

Der Hg-Dampf ist dadurch besonders ausgezeichnet, daß dicht unterhalb des durch Einstrahlung der Resonanzlinie 2537 Å erreichten Energieniveaus  $2\ ^3P_1$ , der metastabile Zustand  $2\ ^3P_0$  liegt: die Überführung des erregten Atoms aus dem ersten in den zweiten Zustand durch einen Zusammenstoß besitzt daher große Wahrscheinlichkeit. Die Energiedifferenz von 0,2 Volt ist aber doch groß genug, daß eine Rückkehr des Leuchtelektrons aus der  $2\ ^3P_0$ -Bahn in die  $2\ ^3P_1$ -Bahn infolge eines abermaligen Zusammenstoßes bei Zimmertemperatur kaum je vorkommt; daher scheidet bei dieser Temperatur jedes Atom, das erst einmal in den metastabilen Zustand gelangt ist, für die Emission der

Resonanzlinie aus, die betreffenden Zusammenstöße wirken auslöschend für die Resonanzstrahlung. Ist dagegen die Temperatur im Beobachtungsraum so hoch, daß bei einem merklichen Prozentsatz von Stößen die metastabilen Atome wieder in den strahlenden Zustand  $2\ ^3P_1$  zurückgelangen können, so wirkt die Zumischung eines Fremdgases nicht mehr auslöschend, sofern seine auslöschende Wirkung sonst nur von der Überführung in den metastabilen Zustand herrührte. Die Richtigkeit dieser Überlegung wurde von CARIO und FRANCK für den Fall von Stickstoffzusatz zum Hg-Dampf bei  $750^\circ$  bewiesen<sup>(362)</sup>. Dabei braucht die relative Zahl solcher Zusammenstöße mit ausreichender Energieübertragung nur sehr gering zu sein, da wegen des großen Energieverlustes von 4,7 Volt ein Übergang der metastabilen Atome in den Normalzustand ( $1\ ^1S_0$ ) durch Kollision verhältnismäßig unwahrscheinlich ist, solange nicht die kollidierenden Moleküle im oben definierten Sinne diese Energie als Erregungsenergie aufnehmen können. Andererseits reichern sich bei Zimmertemperatur aus demselben Grunde die metastabilen Atome in beträchtlicher Zahl an. Daß diese tatsächlich eine große Reihe von Zusammenstößen mit Argonatomen oder anderen Hg-Atomen überleben können, folgt aus weiter unten zu beschreibenden Versuchen von STUART sowie von ORTHMANN und PRINGSHEIM. Infolgedessen müssen im Hg-Dampf die Linien, die von der  $2\ ^3P_0$  ihren Ausgang nehmen, also keine Absorptionslinien des unerregten Dampfes sind — vor allem 4047 und 2967 Å (vgl. Abb. 9, S. 26) — stark absorbiert werden, wenn bei Anwesenheit eines geeigneten Fremdgases gleichzeitig die Resonanzlinie 2536,7 eingestrahlt wird. Wie WOOD gezeigt hat, wirkt in diesem Sinne besonders stark Stickstoff, sehr viel weniger Helium und Kohlenoxyd, während STUART auf eine mehr indirekte Methode das gleiche für Argon nachgewiesen hat<sup>(589, 629, 631)</sup>. Für eine Entscheidung darüber, warum der Wirkungsgrad verschiedener Gaszusätze so ungleich ist, reicht das vorliegende Versuchsmaterial noch nicht aus. Dagegen scheint es wohl verständlich, daß beim Zusammenstoß eines erregten Hg-Atoms mit einem anderen Hg-Atom die Verhältnisse für einen solchen Übergang besonders günstig liegen: denn hier besteht nicht nur die Möglichkeit, für das primär erregte Atom in den metastabilen Zustand herabzufallen, sondern ebensowohl kann auch das stoßende Atom in diesen Zustand emporgehoben werden.



Nach den Woodschen Beobachtungen ist unter den erwähnten Versuchsbedingungen, schon wenn der Partialdruck des  $N_2$  nur etwa 0,1 mm beträgt, die Absorption der Linie 4047 im Hg-Dampf deutlich erkennbar, bei 2 mm Stickstoffdruck wird sie außerordentlich intensiv, um dann bei noch höheren Drucken eine stark unsymmetrische Verbreiterung zu erleiden. Die Absorptionslinien des metastabilen Hg-Atoms sind jedoch nicht Resonanzlinien, wie das für die vom metastabilen Zustand des Orthoheliums ausgehenden Linien der Fall war, weil aus den durch sie erreichten höheren Quantenzuständen  $2^3S_1$  und  $3^3D_j$  das Leuchtelektron unter Strahlung auch auf andere Bahnen, insbesondere  $2^3P_1$ , und von da nach  $1^1S_0$  zurückspringen kann (Abb. 9). Wohl

Tabelle 16. Intensitätssteigerung von Hg-Fluoreszenzlinien infolge von  $N_2$ -Zusatz bei Erregung mit der Gesamtstrahlung eines Hg-Bogens.

Endbahn	$2^3P_2$		$2^3P_1$		$2^3P_0$	
	$\lambda$	$\kappa$	$\lambda$	$\kappa$	$\lambda$	$\kappa$
$2^3S_1$	5461	32	4358	16	4046	8
$3^3S_1$	3341	5	2894	8	2753	16
$3^3D_1 + 3^1D_2^*$	3663	4	3131	16	2967	4
$3^3D_2$	3654	1	3125	2	—	—
$3^3D_3$	3650	16	—	—	—	—

\* Durch den Spektrographen nicht getrennt.

aber müssen alle jene Linien jetzt bei der Erregung mit der Gesamtstrahlung des Hg-Bogens in der Fluoreszenz sehr stark an Intensität gewinnen, deren Emission von Bahnen ausgeht, die durch Absorption aus dem metastabilen Zustand  $2^3P_0$  direkt oder indirekt erreicht werden. Die Tab. 16 gibt einen Teil der von Wood mitgeteilten Ergebnisse wieder; dabei bedeuten die Zahlen unter  $\kappa$  das Verhältnis, in dem die Intensität einer Linie anstieg, wenn bei sonst konstanten Versuchsbedingungen dem Quecksilberdampf von Zimmertemperatur Stickstoff von etwa 2 mm Druck zugesetzt wurde.

Um die Intensitätsverhältnisse wirklich vergleichen zu können, muß man berücksichtigen, daß in dem an metastabilen Atomen reichen Dampf die für diesen Zustand charakterischen Absorptionslinien, also die Linien der letzten Vertikalkolonne, sehr stark

reabsorbiert werden und infolge dieser sekundären Schwächung sicher mit viel zu kleinem  $\kappa$  in der Tabelle erscheinen. Das gilt aber bestimmt nicht für die Linien der zweiten Vertikalkolonne, da im Gegenteile die Atome im  $2^3P_1$ -Zustand durch die Zusammenstöße an Zahl verlieren. Die Linie 4358 müßte also bei herabgesetzter Reabsorption mindestens dieselbe oder eine stärkere Helligkeitszunahme aufweisen als die Linie 5461. So bleibt es unverständlich, warum in einer Horizontalreihe die  $\kappa$ -Werte der ersten und zweiten Kolonne nicht nur so ganz verschieden sind, sondern warum diese Unterschiede sogar noch beim Übergang von einer Horizontalreihe zur anderen im entgegengesetzten Sinne liegen können: man würde zunächst erwarten, daß die relative Intensität aller Linien, die aus demselben Anfangszustand heraus emittiert werden (also alle in einer Horizontalreihe der Tab. 16 erhaltenen Linien) konstant wäre, und daß, wenn durch irgendwelche Ursachen die Häufigkeit dieses Atomzustandes vermehrt wird, dies allen in Frage stehenden Linien im gleichen Maße zugute kommen sollte. So aber gelangt man wieder zu dem Schluß, der freilich wohl noch durch weitere Versuche bestätigt werden muß, daß die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs aus einem gegebenen Zustand noch von der Vorgeschichte der Erregung oder von der Anwesenheit eines fremden Gases abhängt. Vielleicht muß noch der Umstand berücksichtigt werden, daß durch die Fremdgaszusätze die Absorptionslinien des Hg-Dampfes verbreitert werden, und zwar vermutlich in ungleichem Maße; und da andererseits auch die spektrale Breite der einzelnen Linien im erregenden Bogen nicht dieselbe ist (manche sind viel stärker selbstumgekehrt als die anderen), so kann dies die relative Intensität bei stufenweiser Erregung in Gegenwart eines Fremdgases in höchst komplizierter Weise beeinflussen<sup>1</sup>. Im übrigen verursachen natürlich die Zusammen-

<sup>1</sup> Die Richtigkeit dieser Überlegung scheint durch eine neue Publikation von WOOD in der Septemhernummer des Phil. Mag. [Phil. Mag. (7) Bd. 4, S. 466. 1927] bestätigt zu werden; auch einige weitere, in den früheren Arbeiten desselben Verfassers vorhandene Schwierigkeiten werden hier behoben, andererseits werden neue Phänomene beschrieben, die mit den bisherigen Theorien schwer in Einklang zu bringen sind und unter denen das Auftreten der „verbotenen“ Linie 2655,8 ( $2^3P_0 - 1^1S_0$ ) bei stufenweiser Erregung des Hg in Gegenwart von Stickstoff die größte Aufmerksamkeit verdient.

stöße nicht nur Übergänge aus dem primär erregten  $2\ ^3P_1$ -Zustand in den metastabilen  $2\ ^3P_0$ -Zustand, sondern genau ebenso andere sonst nicht vorkommende Übergänge aus den sekundär („stufenweise“) erreichten Niveaus; man erkennt das an dem Auftreten der von  $2\ ^3S_1$  ausgehenden Linien 4047 und 4358 im Fluoreszenzspektrum bei Anwesenheit von Stickstoff auch dann, wenn aus dem erregenden Licht alle Linien, die nach  $2\ ^3S_1$  führen, ausgefiltert sind und sie daher ohne Fremdgasumischung in der Emission fehlen würden: durch die Zusammenstöße werden die Atome, die durch Absorption von im erregenden Licht vorhandenen Linien nach  $3\ ^3P_{1, 2, 3}$  gelangt sind, teilweise nach  $2\ ^3S_1$  überführt; das gleiche zeigt sich umgekehrt, wenn die ultravioletten Linien 2967, 3131, 3125 in der Primärstrahlung fehlen, und dafür die sichtbaren Teile des erregenden Spektrums nicht abgefiltert werden.

WOOD neigt allerdings dazu, in diesen Fällen kompliziertere Mechanismen anzunehmen; zuerst eine Anregung von Stickstoffmolekülen durch die primär angeregten Hg-Atome, in der Art, wie wir es im folgenden unter der Bezeichnung „Sensibilisierung“ ausführlich behandeln werden; und dann wieder eine Rückwirkung dieser aktivierten Stickstoffmoleküle auf den Hg-Dampf, wobei chemische Zwischenprozesse nicht ausgeschlossen sein mögen. Auch spurenweise vorhandenem Wasserdampf glaubt WOOD eine Rolle hierbei zuweisen zu müssen. Selbst dann ist es aus energetischen Gründen immer notwendig, noch einen zweiten Lichtabsorptionsakt in den Gesamtvorgang mit einzubeziehen, da ja die einmalige Aufnahme der Linie 2537 auch über keinerlei Umwege ein Hg-Atom auf eine Energiestufe heben kann, die merklich über  $2\ ^3P_1$  liegt. Andererseits ist nach WOOD bei Zumischung von CO oder He zum Hg-Dampf nicht nur die absolute Intensitätssteigerung eine viel geringere, sondern sie verteilt sich reaktiv ganz anders auf die einzelnen Linien, und zwar bei CO wieder anders als bei He. So wird z. B. für die dritte Horizontalreihe der Tab. 16 die Veränderung der Linienintensität in Tab. 16a verglichen für eine Beimischung von 2 mm  $N_2$ , 0,2 mm CO und 5 mm

Tabelle 16a. Änderung der Linienintensität in der Hg-Fluoreszenz beim Zusatz verschiedener Gase.

$\lambda$	3663	3131	2967
$N_2$	4	16	4
CO	—	+	5
He	—	1	1

He; schwache Abnahme der Helligkeit ist durch  $-$ , schwache Zunahme ( $\varkappa < 2$ ) durch  $+$  angedeutet. — Auch hier zeigt es sich wieder, daß die Wirkung von Zusammenstößen mit He-Atomen relativ am kleinsten ist.

Durch die geringe Energiedifferenz zwischen seinem normalen Anregungszustand ( $2^3P_1$ ) und dem metastabilen Zustand ( $2^3P_0$ ) und die daraus resultierenden Folgen ist das Hg auch gegenüber Metallen wie Zn oder Cd, deren Spektren im übrigen ganz analogen Bau besitzen, prinzipiell ausgezeichnet, weil bei ihnen das metastabile  $2^3P_0$ -Niveau dem  $2^3P_1$ -Niveau energetisch bei weitem nicht so nahe liegt. Dagegen sind beim Neon, dessen Termschema zum mindesten für die unteren Anregungsstufen mit dem des Hg große Ähnlichkeit aufweist, die Abstände zwischen den metastabilen Stufen  $2^3P_0$  ( $s_5$ ) und  $2^3P_2$  ( $s_3$ ) von den anderen  $2^3P_1$  ( $s_4$ ) und  $2^1P_1$  ( $s_2$ ) relativ klein — von der Größenordnung 0,1 Volt. Nun ist die von DE GROOT beobachtete sichtbare Fluoreszenz des Neon wesentlich verursacht durch Absorption in den metastabilen Atomen, die sich infolge der elektrischen Entladung anreichern. Bei Zumischung beliebiger fremder Gase werden durch Zusammenstöße die metastabilen Atome wieder in die benachbarten Zustände überführt, aus denen eine Rückkehr in den Normalzustand unter Strahlung möglich ist; die Verkürzung der Lebensdauer der metastabilen Atome hat eine Verminderung der Absorption in ihnen und damit eine Schwächung der Resonanzstrahlung zur Folge, die praktisch vollständiger Auslöschung gleichkommen kann<sup>(378)</sup>.

#### § 4. Veränderung der Joddampffluoreszenz durch Zusammenstöße.

Der Erregungszustand der Joddampfbandenfluoreszenz besteht entsprechend dem Schema der Abb. 12 aus einer sehr großen Anzahl dicht beieinander liegender Energieniveaus, zwischen denen bei Abwesenheit äußerer Störungen Übergänge nicht möglich sind. Aber im Gegensatz zu den einatomigen Gasen ist hier ein Teil der Erregungsenergie, und zwar gerade der für die Bandenstruktur maßgebende, nicht durch die Elektronenkonfiguration bestimmt, sondern durch Rotation des Moleküls und durch Schwingungen der Atomkerne. Für diese ist unter allen Um-

ständen nach den Gesetzen der klassischen Mechanik anzunehmen, daß sie sich bei Zusammenstößen mit anderen Atomen ausgleicht, und zwar unter Wahrung des Impulssatzes; d. h. die Wirkung sollte von der Masse des stoßenden Atoms abhängen. Hat aber erst infolge eines Zusammenstoßes ein erregtes Molekül seine Kernschwingungs- und Rotationsquantenzahl geändert, so wird beim darauffolgenden Elektronenrücksprung jedesmal eine andere als die sonst zu erwartende Resonanzserie ausgesandt werden; die Mannigfaltigkeit dieser neuen Resonanzserien, gegen welche bei wachsender Häufigkeit der Stöße die ursprünglich angeregte immer mehr zurücktritt, wird in ein Bandensystem übergehen, das an die vollständige, bei Erregung mit weißem Licht auftretende Fluoreszenzbande erinnert, allerdings im allgemeinen weniger kompliziert ist als diese <sup>(122)</sup>. Schon bei einer Zumischung von 2 mm He zum Joddampf erscheinen tatsächlich zwischen den Linien des durch die grüne Hg-Linie angeregten Resonanzspektrums deutliche

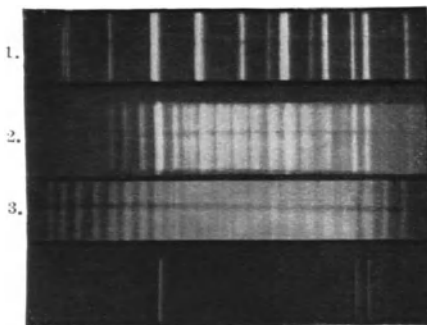


Abb. 31. Überführung des Joddampf-Resonanzspektrums in das Bandenspektrum durch He-Zusatz. 1. Reiner Joddampf. 2. 2 mm He. 3. 10 mm Hg.

Banden, bei gesteigertem Partialdruck des He werden die neuen Banden immer zahlreicher und heller, bei 10 mm Heliumdruck ist von den primären Resonanzlinien nichts mehr in der Bandenfolge zu erkennen, die sich nun auch bedeutend weiter nach Rot erstreckt als das ursprüngliche Resonanzspektrum (Abb. 31). Diese Intensitätsverschiebung nach Rot ist ebenfalls leicht verständlich, da die angeregten energiereichen  $J_2$ -Moleküle in der Regel beim Zusammenstoß Energie an die He-Atome abgeben und somit für die Emission nur ein kleinerer  $h\nu$ -Wert zur Verfügung steht als vor dem Zusammenstoß. Gleichwohl ist, da ja weitaus der größte Teil der Erregungsenergie, der von dem auf eine höhere Quantenbahn gehobenen Leuchtelektron aufgenommen ist, bei dem Vorgang nicht in Mitleidenschaft gezogen wird, die Schwächung der Gesamthelligkeit der Joddampf-

fluoreszenz infolge der Zumischung von Helium nicht beträchtlich, noch bei 30 mm Heliumdruck ist, soweit die geänderte Farbe einen Vergleich gestattet, die Leuchtintensität nicht merklich herabgesetzt, selbst bei 80 mm, wo im Mittel jedes Molekül während seiner Erregungsdauer etwa 30 Zusammenstöße erleidet, ist die Fluoreszenz zwar vollständig ins Rot umgeschlagen, aber noch deutlich wahrnehmbar.

Beimischung anderer fremder Gase und schließlich Erhöhung des Joddampfdruckes selbst wirken ähnlich: auch hier treten bei monochromatischer Erregung zwischen den Resonanzlinien die Banden hervor, aber gleichzeitig wird, vor allem durch elektronegative Gase, aber auch schon durch die schwereren Edelgase, die totale Fluoreszenzhelligkeit viel stärker geschwächt (50, 54, 263, 274).

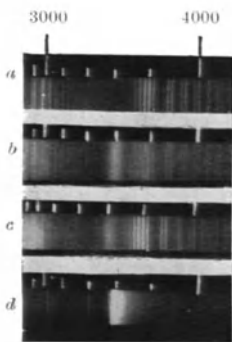


Abb. 32. Die diffusen Joddampfbanden bei verschiedenem Fremdgasdruck. *a* Fluoreszenz 0 mm  $N_2$ . *b* Fluoreszenz 10 mm  $N_2$ . *c* Elektrische Entladung 0 mm  $N_2$ . *d* Fluoreszenz 260 mm  $N_2$ .

Die ultravioletten Resonanzspektren des Joddampfes verlieren durch Zumischung von Fremdgasen stark an Intensität, ohne daß jedoch ein Auftreten der vollständigen Banden zwischen den monochromatisch erregten Resonanzlinien zu erkennen wäre; dagegen treten gleichzeitig sehr bedeutende Intensitätsverschiebungen in den die ultraviolette Resonanz stets begleitenden diffusen Banden ein, wobei vor allem das langwellige Ende dieser Banden stark bevorzugt wird (vgl. Abb. 32): bei Drucken zwischen 15 und

50 mm  $N_2$  oder He erscheinen zwischen 4000 und 4800 Å einige Teilbandengruppen, die vorher nur schwach angedeutet waren, immer deutlicher, sie sind selbst bei 760 mm Druck noch nicht verschwunden. Offenbar gelangen also infolge von Zusammenstößen die durch kurzwellige ultraviolette Einstrahlung erregten Jodmoleküle nicht in die benachbarten Energieniveaus, die einer bloßen Änderung der Rotations- oder Kernschwingungsquantenzahl entspricht, sondern sie werden vorzugsweise in jene sonst nicht näher bekannten Zustände überführt, in die sie auch mit kleinerer Häufigkeit spontan gelangen können und aus denen heraus die Emission der diffusen ultravioletten Banden erfolgt. Daß ihrerseits die sonst gleichmäßige Reihe dieser Banden in ihren

Teilen sehr ungleichmäßig durch Stöße zweiter Art ausgelöscht wird, beweist, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten bei Zusammenstößen von anderen Faktoren abhängt als die Wahrscheinlichkeit der spontanen Übergänge unter Strahlung (<sup>510</sup>).

Es ist fast überraschend, daß die nach der von LENZ sowie von FRANCK gegebenen Erklärung als selbstverständlich zu erwartende Überführung der Resonanzspektra in die vollständigen Banden bei Zumischung fremder Gase bislang ausschließlich auf die sichtbaren Banden des  $J_2$  beschränkt geblieben ist; weder für die Resonanzspektra des Na noch für die des S, Se und Te konnte sie beobachtet werden. So fand ROSEN im Tellurdampf bei Zusatz von He-Ne-Gemisch bis zu 600 mm und von  $N_2$  bis zu 300 mm Druck wohl eine allgemeine Abschwächung der durch die Hg-Linien hervorgerufenen Resonanzserien, aber keine Andeutung von einem Auftreten neuer Banden zwischen den einzelnen vollkommen scharf bleibenden Gliedern der Serien (<sup>562</sup>).

### § 5. Auslöschung der Fluoreszenz durch Stöße.

Wenn man von Quecksilber und Neon absieht, deren Resonanzstrahlung allein unter allen bisher untersuchten Beispielen dadurch ausgelöscht werden kann, daß der Erregungszustand in den eng benachbarten metastabilen Zustand überführt wird, erfolgt eine starke<sup>1</sup> Schwächung oder eine Vernichtung der Fluoreszenz nur dadurch, daß durch Zusammenstöße den einzelnen erregten Atomen ihre Erregungsenergie entzogen wird: immer scheint dies bei Kollisionen mit stark elektronegativen Molekülen wie denen des Sauerstoffes einzutreten. WOOD hat die Abnahme der Joddampffluoreszenz bei Zusatz von Luft,  $H_2$ ,  $CO_2$  und Ätherdampf, STUART die Abnahme der Hg-Resonanzstrahlung sowohl bei Zusatz von Luft als auch von reinen Gasen und MANNKOPF die der Na-Resonanz bei Zusatz von He-Ne-Gemisch,  $N_2$  und  $H_2$  als Funktion des Fremdgasdrucks gemessen (Abb. 33 und 34) (<sup>262</sup>) (<sup>265, 589, 483</sup>). Nach einer schon S. 86 erwähnten, von STERN und VOLMER durchgeführten Rechnung ist bei dem Druck, der die Fluoreszenzhelligkeit unter sonst konstant gehaltenen Bedingungen auf

<sup>1</sup> Unberücksichtigt sollen durch diese Einschränkung jene Fälle bleiben, bei denen durch den Stoß das Atom oder Molekül in einen dicht benachbarten Zustand von nur wenig kleinerer Energie überführt wird.

die Hälfte herabsetzt, und der darum als „Halbwertdruck“ bezeichnet wird, die mittlere Stoßzeit gleich der mittleren Lebensdauer der Moleküle im angeregten Zustand, wenn man voraussetzt, daß jeder Zusammenstoß wirklich auslöschend wirkt. Will man unter dieser Annahme einer 100proz. Ausbeute den von STUART experimentell gefundenen Halbwertdruck des  $O_2$  in Einklang bringen mit der anderweitig bestimmten mittleren Verweilzeit der Hg-Atome im  $2^3P_1$ -Zustand ( $\tau = 1,3 \cdot 10^{-7}$  sec),

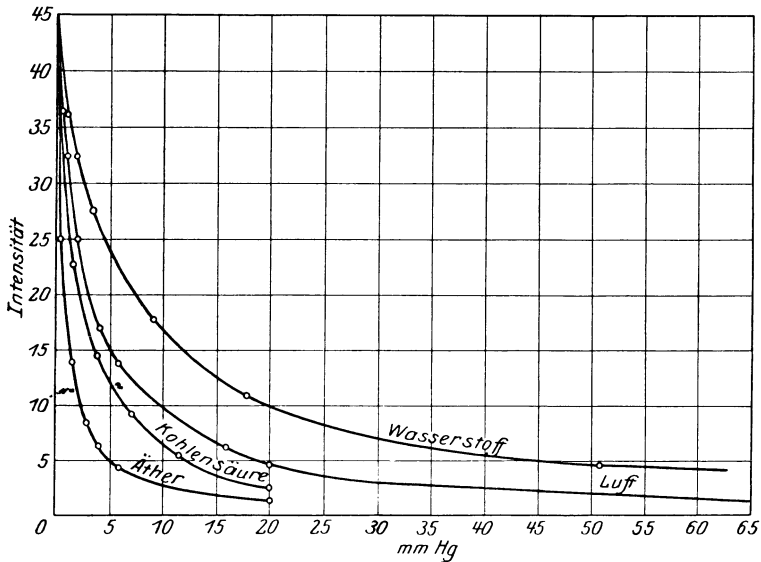


Abb. 33. Schwächung der Joddampf-Fluoreszenz durch fremde Gase.

so berechnet sich daraus für die erregten Hg-Atome ein Durchmesser, der etwa 3,3mal so groß ist als der aus gaskinetischen Daten für die normalen Hg-Atome abgeleitete. Würde man im Gegenteil den letzteren in die von STERN und VOLMER aufgestellte Gleichung einsetzen, so würde man entweder zu längeren Abklingungszeiten gelangen, als es der Erfahrung entspricht, oder aber zu einer mehr als 100proz. Ausbeute an auslöschenden Stößen, was nicht möglich ist.

Hat man auf diese Weise den Durchmesser der erregten Hg-Atome bestimmt, so läßt sich jetzt für alle anderen untersuchten Fremdgase aus den beobachteten Halbwertdrücken die mittlere



Stoßzeit und somit auch die Ausbeute an auslöschenden Stößen berechnen; die Ergebnisse dieser Rechnung sind nach STUART in Tab. 17 zusammengestellt. Bei den Gasen vom Helium bis zum Stickstoff ist dabei offenbar fast ausschließlich die Überführung in den metastabilen Zustand maßgebend, beim CO spielt sie — freilich wohl nur mehr in geringem Grade — auch noch mit, während beim O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> praktisch nur die vollständige Energieübernahme durch die Fremdmoleküle Ursache für die Auslöschung sein dürfte. Während das für den sehr elektronegativen Sauerstoff mit allen sonstigen Erfahrungen im Einklang steht, liegen die Verhältnisse bei dem relativ wenig elektronegativen Wasserstoff prin-

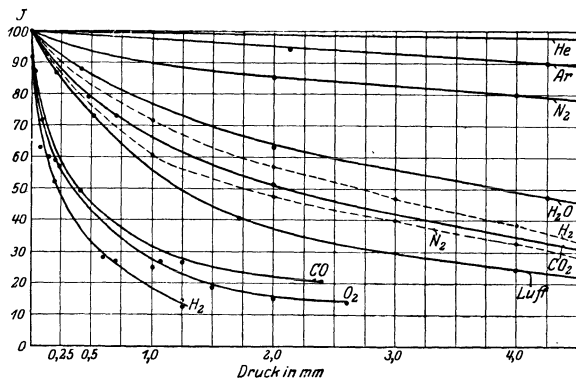


Abb. 34. Schwächung der Hg- und Na-Resonanzstrahlung durch fremde Gase.

zipiell anders. Wie CARIO und FRANCK gezeigt haben, entsteht bei diesem Vorgang atomarer Wasserstoff, d. h. die von den Hg-Atomen abgegebene Energie wird letzten Endes zur Dissoziation der H<sub>2</sub>-Moleküle verbraucht. Nach der ursprünglichen Ansicht der genannten Autoren sollte dieser Prozeß die unmittelbare Folge eines Zusammenstoßes sein, da die Dissoziationsarbeit des H<sub>2</sub> von ihnen kleiner angenommen wurde als die Erregungsenergie des Hg (nämlich 3,5 Volt gegenüber 4,9 Volt). Durch eine neuere Veröffentlichung von BONHOEFFER ist aber ein derartig einfacher Verlauf des Energieaustausches unwahrscheinlich geworden, und so ist vielleicht die von COMPTON vorgeschlagene Erklärung in Betracht zu ziehen, wonach ein angeregtes Quecksilberatom mit dem Wasserstoffmolekül nach der Gleichung  $\text{Hg}' + \text{H}_2 = \text{HgH} + \text{H}$  reagiert <sup>(363)</sup>.

In der letzten Kolonne der Tab. 17 ist das Quecksilber selbst eingesetzt: die Zahl, die nicht der Arbeit von STUART, sondern einer älteren Publikation von WOOD entstammt, ist insofern nicht mit den anderen vergleichbar, als hier ja bei Erhöhung des Druckes sich gleichzeitig die Anzahl der fluoreszenzfähigen und absorbierenden Moleküle ändert, und ferner weil die dem „Halbwertdruck“ zukommende Fluoreszenzhelligkeit nicht auf den sonst angenommenen Anfangswert (Hg-Dampf von 20° im Vakuum) bezogen ist, sondern auf die maximale Intensität der Oberflächenresonanz: sie wird bei einem Druck von 0,276 mm (Sättigungsdruck bei 100°) erreicht, wobei die nicht berücksichtigte Linienverbreiterung sicher eine wesentliche Rolle spielt<sup>1</sup>. Gegenüber dieser maximalen Helligkeit ist die Stärke der Resonanzstrahlung

Tabelle 17. Schwächung der Hg-Dampf-Resonanzstrahlung durch Zumischung fremder Gase bei 20°.

Gas	He	Ar	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Luft	Hg
Halbwertdruck in mm Hg .	ca. 760	240	30	4,0	2,0	0,4	0,35	0,2	1,2	3
Zugehörige Stoßzeit × 10 <sup>8</sup> sec	0,003	0,02	0,13	1	2	8	10	7	—	1,5
Ausbeute an auslöschenden Stößen in Proz. . . . .	0,03	0,2	1,3	10	20	80	100	70	—	—
Helligkeit der Fluorescenz bei p = 1 mm Hg in Proz. . .	>99	98	92	78	67	27	23	18	56	—

bei 3 mm Hg-Dampfdruck (150°) auf die Hälfte, bei 76 mm (250°) unter den zehnten Teil herabgesunken, und bei 120 mm (270°) ist sie praktisch überhaupt nicht mehr nachweisbar (278). Die auslöschende Wirkung von Zusammenstößen angeregter Hg-Atome mit anderen Hg-Atomen ist nach dem eben Gesagten noch größer, als es dem in der Tabelle angeführten Halbwertdruck entspricht; daß es sich dabei in der Hauptsache um die Überführung in den metastabilen Zustand handeln dürfte, wurde schon erwähnt; daneben kommt wohl auch noch die Bildung angeregter Hg<sub>2</sub>-Moleküle in Betracht.

Ein Phänomen, das nach unserer heutigen Kenntnis nicht mit der Lichterregung durch Einstrahlung unmittelbar zusammenhängt,

<sup>1</sup> Diese erhöht, wie schon S. 113 angeführt, ihrerseits die totale Fluoreszenzhelligkeit durch Vergrößerung der aus der Primärstrahlung absorbierten Energie; das Intensitätsmaximum bezogen auf gleiche absorbierte Energie liegt daher sicher bei viel kleineren Drucken.

muß hier noch erwähnt werden, weil es von WOOD ursprünglich als eine direkte Überführung der Resonanzstrahlung in selektive Reflexion gedeutet wurde, die durch sehr große Dichte der erregten Atome verursacht sein sollte. WOOD wies nach, daß bei Temperaturen bzw. Dampfdichten, bei denen die Resonanzstrahlung als solche schon ganz ausgelöscht ist, Licht, dessen Wellenlänge mit dem der Resonanzlinie koinzidiert oder ihm nahe benachbart ist, an der Grenzfläche zwischen dem Quarzfenster und der Hg-Dampf-atmosphäre einer Quecksilber-Resonanzlampe nach den Gesetzen der geometrischen Optik reflektiert wird; tatsächlich ist, wie RUMP zeigen konnte, eine solche reguläre Reflexion, allerdings mit rasch abnehmender Intensität, bis zu weit tieferen Temperaturen zu verfolgen, bei denen sie neben der diffus nach allen Richtungen verlaufenden Resonanzemission beobachtet werden kann. Während aber diese, wie wir sahen, unabhängig von der genauen Frequenz des einfallenden Lichtes immer die der gegebenen Temperatur und Dampfdichte entsprechende Doppler- bzw. Stoßdämpfungslinienbreite aufweist, bleibt in der regulär reflektierten Strahlung die Schärfe und Frequenz der primären Strahlung vollständig erhalten; das geht schon aus WOODS eigenen Messungen hervor und ist von RUMP noch durch besondere Versuche erhärtet worden. Dabei ist das Spektralgebiet, innerhalb dessen die metallische Reflexion vor sich geht, beträchtlich und zwar unsymmetrisch verbreitert: es erstreckt sich von der Mitte der Resonanzlinie — mit abfallender Intensität — über mehr als ein Ångström nach kleineren Wellenlängen zu. WOOD hat entsprechend dieser Beobachtung auch die Erklärung für das Phänomen gegeben, daß nämlich infolge der anomalen Dispersion auf der kurzwelligen Seite der Absorptionslinie der Brechungsindex im Dampf sehr viel größere Werte annimmt als im Quarz und darum das Reflexionsvermögen dort stark ansteigen muß. Historisch bemerkenswert ist es, daß WOOD auf der Suche, nach einer derartigen von ihm entsprechend den Gesetzen der klassischen Optik erwarteten Erscheinung zur Entdeckung der Resonanzstrahlung gelangte. Mit der Resonanz-erregung hängt der Vorgang aber nur insoweit zusammen, als der Frequenzbereich der metallischen Reflexion angenähert mit der Frequenz der Absorption und somit hier gleichfalls mit derjenigen der Fluoreszenzstrahlung koinzidiert. Der Zusammenhang

zwischen der Lage des Absorptionsmaximums und der Stelle metallischer Reflexion im Spektrum bliebe aber auch dann noch erhalten, wenn eine Fluoreszenzreemission überhaupt nicht oder, wie z. B. bei gewissen Farbstofflösungen, nur in einem ganz anderen Wellenlängenbereich existierte (257, 265, 278, 563).

Die extrem stark auslöschende Wirkung des Wasserstoffs ist auf den Spezialfall der Hg-Resonanz beschränkt. Die Natriumresonanzstrahlung wird durch Zumischung von  $H_2$  beträchtlich weniger geschwächt (vgl. die punktierten Kurven in Abb. 34); hier bewirken ja auch, wie wir früher sahen, Zusammenstöße der erregten Atome mit  $H_2$ -Molekülen vielfach nur eine eventuelle Überführung aus dem  $2^2P_{3/2}$ - in den  $2^2P_{1/2}$ -Zustand und umgekehrt. Während aber Edelgase gerade wie beim Hg auch beim Na bei weitem den geringsten Einfluß auf die Fluoreszenzhelligkeit ausüben, setzt  $N_2$  — das dort wie auch sonst häufig den Edelgasen am nächsten stand — die Resonanzemission des Natriums noch stärker herab als Wasserstoff — vielleicht auch wieder infolge der Entstehung einer chemischen Verbindung. Unter Voraussetzung einer 100proz. Auslöschungsausbeute bei den Zusammenstößen mit  $N_2$  (die noch fast sicher zu hoch gegriffen sein dürfte) berechnet MANNKOPF aus dem Halbwertdruck 1,6 mm für den Radius des angeregten Na-Atoms mindestens das 4,3fache des gaskinetischen Wertes, um den mittleren Abstand zu erhalten, auf den ein  $N_2$ -Molekül sich dem angeregten Na-Atom nähern muß, wenn ein strahlungsloser Übergang eintreten soll. Aus diesem „Wirkungsradius“ erhält man dann für die Zusammenstöße mit  $H_2$  (Halbwertdruck 2 mm) eine auslöschende Ausbeute von 50% und für das He-Ne-Gemisch (Halbwertdruck 135 mm) einen solchen von 1,7% (483).

Bei der Schwächung der Joddampffluoreszenz durch Fremdgase kommt ein neuer Gesichtspunkt hinzu, insofern es möglich ist, daß die energiereichen erregten Moleküle durch Zusammenstöße dissoziiert werden können; das tatsächliche Vorkommen solcher Prozesse ist aber experimentell nicht nachgewiesen. Tab. 18 gibt für einige dem Joddampf zugemischte Gase die „Halbwertdrucke“ der Auslöschung; für die Verhältnisse bei Erhöhung des Joddampfdruckes selbst gilt mit gewissen Einschränkungen das über den Hg-Dampf Gesagte, so daß auch hier die Werte nicht genau vergleichbar sind. Es ist beachtenswert, daß nächst den

wiederum — wie schon erwähnt — nur sehr wenig wirksamen Edelgasen in diesem Falle der Wasserstoff unter den untersuchten Gasen die geringste Schwächung hervorruft, wie denn überhaupt ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der auslöschenden Wirkung eines Gases und seinen sonstigen Eigenschaften sich nicht angeben läßt — abgesehen von der einen Regel, daß die Anwesenheit stark elektronegativer Gase immer die Fluoreszenzfähigkeit zerstört. So bedarf das Verschwinden der Joddampffluoreszenz bei relativ geringer Erhöhung der eigenen Dampfdichte im Hinblick auf den stark elektronegativen Charakter des  $J_2$  keiner besonderen Erklärung; und so versteht man auch, warum im noch stärker elektronegativen Brom überhaupt nur bei allerkleinsten Dampfdichten Fluoreszenz zu beobachten ist. Bei solchen Molekülen reicht offenbar die auslöschende Wirkungssphäre weit über

Tabelle 18. Schwächung der Joddampffluoreszenz durch fremde Gase.

Gas	Ar	H <sub>2</sub>	Luft	CO <sub>2</sub>	Äther	Cl <sub>2</sub>	J <sub>2</sub>
Halbwertdruck in mm Hg	7	6	2,1	1,2	0,3	0,2	0,2

das Molekularvolumen im Sinne der kinetischen Gastheorie hinaus. Im übrigen fanden STERN und VOLLMER bei Auswertung der an der Joddampffluoreszenz durchgeführten Photometerkurven als erste, daß man, um zu möglichen Abklingungszeiten zu gelangen, den erregten Molekülen beträchtlich größere Querschnitte zuschreiben muß als den unerregten (<sup>262, 282, 213</sup>).

Verschiedene Resonanzserien des sichtbaren Bandensystems, die ja ungleichen Kernschwingungs- und Rotationsquantenzahlen der erregten Moleküle entsprechen, werden nach RAMSAUER durch Zumischung eines Fremdgases (O<sub>2</sub>) als Ganzes gleichmäßig geschwächt, d. h. die Wirkungsquerschnitte der Moleküle in den verschiedenen Anregungszuständen unterscheiden sich gegenüber auslöschenden Zusammenstößen nicht merklich. Dagegen wird die Intensität der einzelnen Glieder einer Serie nicht, wie man es zunächst erwarten würde, prozentisch in gleicher Weise herabgesetzt, vielmehr verlieren die Glieder höherer Ordnung relativ weniger an Helligkeit als die der erregenden zunächstliegenden Linien. Dieses wohl noch weiterer Prüfung bedürftige Ergebnis,

das allerdings auch mit dem Befund über die Schwächung der  $J_2$ -Resonanzspektren durch Magnetfelder<sup>1</sup> übereinstimmt, würde dafür sprechen, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem vorgegebenen Erregungszustand in die verschiedenen möglichen Endzustände von der Nachbarschaft fremder Moleküle nicht unabhängig wären (<sup>552</sup>).

## § 6. Wirkung benachbarter Moleküle auf den Polarisationszustand der Resonanzstrahlung.

Für die Wirkung von Zusammenstößen auf den Polarisationszustand der Resonanzstrahlung einatomiger Dämpfe gelten zunächst genau dieselben Überlegungen, die im § 2 für die Überführung der erregten Systeme in benachbarte Quantenzustände angestellt wurden. Denn die vollständige oder partielle Polarisation der Strahlung rührte ja daher, daß von den magnetischen Niveaus einer Erregungsstufe einzelne ausschließlich oder doch vorzugsweise besetzt waren; die verschiedenen Zeeman-Niveaus weisen aber, zumal in schwachen Magnetfeldern, so minimale Energiedifferenzen auf, daß auch bei niedrigen Temperaturen alle stoßenden Atome hinreichende Energie besitzen, um das erregte Atom aus dem einen dieser Niveaus in ein anderes zu befördern; daher denn in der Emission alle Zeemankomponenten gleichmäßig auftreten können — das aber wäre identisch mit vollständiger Depolarisation. In noch höherem Grade als früher ist für den Einfluß auf die Polarisation die Wirkung von artgleichen Atomen und von fremden Molekülen zu unterscheiden: im ersten Fall ist der „Wirkungsradius“ häufig um mehrere Zehnerpotenzen größer als im zweiten. Daß dieser Unterschied hier noch so viel größer werden kann als etwa bei dem früher besprochenen Beispiel (Auftreten von  $D_1$  in der Na-Resonanz bei Erregung allein mit  $D_2$ ), mag daher rühren, daß in schwachen Magnetfeldern die Zeeman-Niveaus noch viel enger benachbart sind als die beiden  $2^2P$ -Niveaus des Na und darum der aus der Translationsbewegung entnommene bzw. an sie abgegebene Energiebetrag viel kleiner ist; aus dem gleichen Grunde ist die Größe des depolarisierenden Wirkungsradius in hohem Grade von der Stärke des Magnetfeldes, d. h. von der Größe der Zeeman-Aufspaltung abhängig: seinen höchsten

<sup>1</sup> Vgl. S. 109.

Wert erreicht er bei Abwesenheit eines äußeren Feldes. Theoretisch ist dieses Problem von verschiedenen Autoren behandelt worden, am ausführlichsten von NORDHEIM, der auf Grund der Quantenmechanik zeigen konnte, daß beim Zusammenstoß zweier gleichartiger Moleküle der Wirkungsquerschnitt für einen Quantenübergang abnorm große, über den gaskinetischen Querschnitt weit hinausreichende Werte annehmen kann<sup>(506)</sup>.

Die Abb. 35 bis 37 geben den Zusammenhang zwischen Polarisationsgrad, Dampfdruck und magnetischer Feldstärke für Hg bei linearer bzw. für Na bei zirkularer Polarisation des erregenden Lichtes<sup>1</sup>. Man sieht, wie schon bei sehr kleinen Drucken  $p$  schnell abnimmt (Abb. 35 und 37), wie aber durch ein äußeres Feld von hinreichender Stärke diese depolarisierende Wirkung zum größten Teil wieder kompensiert wird; HANLE ist der Ansicht, daß diese Kompensation für alle Dampfdrucke bei hinreichend großen äußeren Feldern eine vollkommene ist, soweit nicht eine merkliche

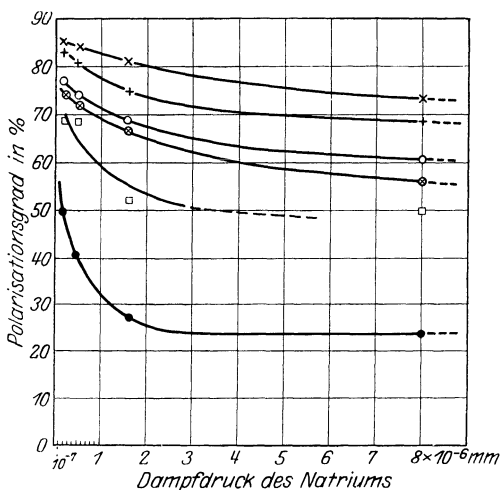


Abb. 35. Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom Dampfdruck des Natriums.

- Ohne Magnetfeld.
- ⊗ Magnetfeld 120 Gauß.
- ⊕ Magnetfeld 300 Gauß.
- Magnetfeld 60 Gauß.
- Magnetfeld 180 Gauß.
- × Magnetfeld 600 Gauß.

Depolarisation durch Erregung tertiärer Resonanz hinzukommt, daß also alle Kurven der Abb. 36 demselben Grenzwert zustreben. Zum mindesten für Hg-Dampf scheint dies jedoch nicht streng zu gelten, wie aus einem Versuch von W. SCHÜTZ folgt; er hat die Emission einer mit Hg-Dampf (von  $2 \cdot 10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  mm)

<sup>1</sup> Analoge Untersuchungen sind auch am Na-Dampf bei linear polarisierter Erregung von DATTA durchgeführt worden, und zwar mit prinzipiell ganz denselben Resultaten; nur sind, wie im vorausgehenden Kapitel ausgeführt, die Verhältnisse komplizierter und Beobachtungen wegen der notwendigen Trennung von  $D_1$  und  $D_2$  viel schwieriger.

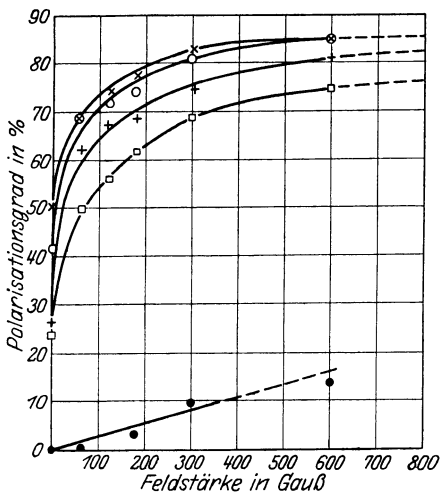


Abb. 36. Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Feldstärke.

- × Temp. 115°, Dampfdruck des Na  $2 \cdot 10^{-7}$  mm.
- + „ 120° „ „ „  $5 \cdot 10^{-7}$  mm.
- „ 135° „ „ „  $16 \cdot 10^{-6}$  mm.
- „ 165° „ „ „  $8 \cdot 10^{-6}$  mm.
- „ 195° „ „ „  $5 \cdot 10^{-5}$  mm.

bei den erwähnten Feldern sich ergebende Aufspaltung der Linien schon relativ groß und mit normalen optischen Methoden nachweisbar. Löst man die Komponenten nicht durch eine Spektrometeranordnung auf, so erhält man nur — wie dies von SCHÜTZ durch Beobachtung ihrer Absorbierbarkeit in einer Hg-Dampfzelle festgestellt wurde — eine Verbreiterung und überdies eine partielle Depolarisation der Linie (583). Dasselbe Resultat

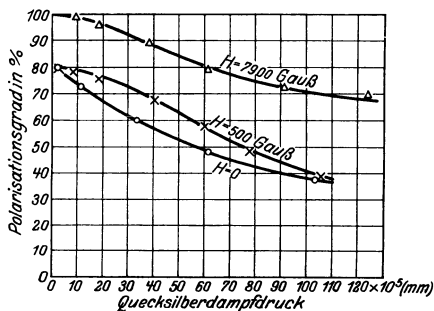


Abb. 37. Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Hg-Resonanzstrahlung vom Hg-Dampfdruck.

gefüllten Resonanzlampe untersucht, die mit polarisiertem Licht erregt wurde und sich in einem starken Magnetfeld (2000 bis 18000 Gauß) befand; es war  $\mathcal{E} \parallel \mathcal{H}$ , und beides senkrecht zur Beobachtungsrichtung (Fall I von Abb. 19); dies müßte wieder linear polarisierte Fluoreszenzstrahlung mit der Frequenz der unverschobenen Zeemankomponente ergeben. Tatsächlich traten aber mit merklicher Intensität auch die verschobenen Komponenten auf, die im „transversalen“ Zeemaneffekt  $\perp \mathcal{H}$  polarisiert erscheinen — dabei ist die

läßt sich aus der von KEUSSLER mitgeteilten Kurve für  $H = 7900$  Gauß (Abb. 37) ablesen, wo ebenfalls für einen Druck von  $2 \cdot 10^{-4}$  mm eine beginnende Depolarisation merklich wird.

Ein Vergleich zwischen den Abszissenmaßstäben der Abb. 35 und 37 zeigt, daß die Empfindlichkeit



der Natriumatome gegen Erhöhung des eigenen Dampfdruckes noch viel größer ist als die der Hg-Atome. Dies ist in Übereinstimmung mit den von NORDHEIM entwickelten theoretischen Überlegungen, denen zufolge der Wirkungsquerschnitt für einen Stoß desto größer sein muß, je größer die spontane Wahrscheinlichkeit des durch ihn auszulösenden Übergangs bzw. je kleiner das zugehörige  $\tau$  ist. Auf dieselbe Art wie früher der „auslöschende“ Wirkungsradius läßt sich jetzt aus dem Halbwertdruck der Depolarisation, d. h. dem Druck, bei dem die Polarisation auf die Hälfte ihres Maximalwertes gesunken ist, der „depolarisierende“ Wirkungsradius berechnen; er ist nach den Messungen von DATTA und HANLE für Na im feldfreien Raum  $\sim 10^{-4}$  mm, für Hg nach KEUSSLER bzw. SCHÜTZ etwa  $0,75 \cdot 10^{-6}$  mm. Na-Atome wirken also aufeinander über Entfernungen, die das 10000fache des gaskinetischen Radius übertreffen, beim Hg beträgt die entsprechende Entfernung nur etwa das 50fache des gaskinetischen Wertes<sup>1</sup>. Diesen geringeren Einfluß bringt KEUSS-

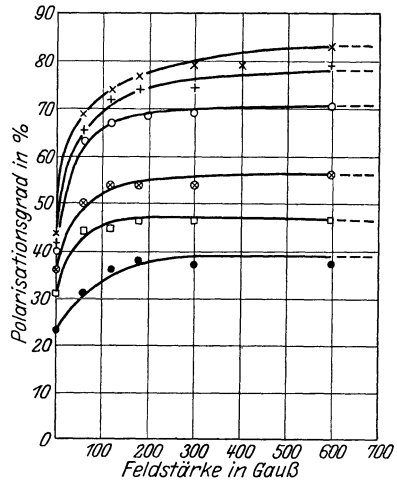


Abb. 38. Depolarisation durch Neon-He. Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der magnetischen Feldstärke. Temp. 135°.

- × Ohne Zusatzgas.
- + Druck des Neon-He 0,2 mm.
- " " " " 0,4 mm.
- ⊗ " " " " 1,2 mm.
- " " " " 2,3 mm.
- " " " " 3,7 mm.

<sup>1</sup> Die Polarisation der Cd-Resonanzlinie 3261 mißt MAC NAIR bei Abwesenheit eines magnetischen Feldes und bei einem Dampfdruck von  $5,5 \cdot 10^{-4}$  (252°) zu 35%; er berechnet daraus unter der Voraussetzung, daß der theoretische Wert 100% wäre, für die Cd-Atome einen depolarisierenden Wirkungsradius, der etwa das 30fache des gaskinetischen beträgt. SOLEILLET bestätigte dieses Resultat, gelangte aber durch Herabsetzung des Cd-Dampfdruckes bei 170° bis zu einem maximalen Polarisationsgrad von 73%, der auch durch weitere Temperaturerniedrigung auf 115° nicht mehr merklich stieg, so daß man vielleicht in Analogie zu den Beobachtungen am Hg 80% als den Maximalwert der Polarisation für die Cd-Resonanzlinie im feldfreien Raum annehmen darf (481, 586).

LER (abgesehen von dem größeren  $\tau$ !) mit der Tatsache in Zusammenhang, daß das Hg-Atom im Normalzustand kein magnetisches Moment von der Größenordnung desjenigen der Alkaliatome besitzt. Beachtenswert ist in diesem Zusammenhang, daß Anwesenheit von K-Dampf die Polarisation der Na-Resonanz ungefähr im selben Maße schwächt wie eine entsprechende Erhöhung des Na-Dampfdruckes selbst<sup>(375)</sup>. Daß es sich aber bei der ganzen Erscheinung um eine magnetische Wirkung der Atome aufeinander handeln dürfte, folgt aus dem Umstande, daß sie sich durch starke äußere Magnetfelder aufheben läßt; daher ist der Halb-

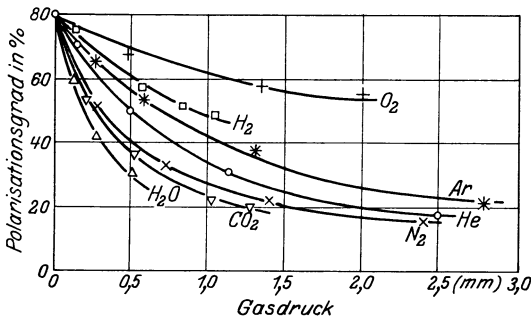


Abb. 39. Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Hg-Resonanzstrahlung vom Druck zugesetzter Fremdgase.

wertdruck bzw. der depolarisierende Wirkungsradius, wie das in Abb. 35 für Na veranschaulicht wird, eine Funktion der magnetischen Feldstärke.

Im Gegensatz hierzu dürfte die depolarisierende Wirkung anderer

Fremdgasumischungen im wesentlichen als eine Stoßwirkung im gewöhnlichen Sinne aufzufassen sein<sup>1</sup>. Sie läßt sich nicht durch äußere Felder kompensieren, wie das aus Abb. 38 hervorgeht: der Anstieg der Kurven bei geringen Feldstärken ( $\mathfrak{H} < 2100$  Gauß) rührt offenbar von dem Teil der Depolarisation her, der durch den eigenen Dampfdruck des Metalls verursacht wird und der, wie ja der ganz analoge Verlauf der Kurven in Abb. 36 zeigt, durch äußere Felder kompensiert werden kann; dann aber strebt jede der Kurven einem Grenzwert zu, der desto niedriger liegt, je höher der Partialdruck des Fremdgases ist. Bei konstanter Feldstärke sinkt die Polarisation

<sup>1</sup> D. h. die erregten Atome werden durch Zusammenstöße unter Entziehung oder Zufuhr von Energie in eine andere quantenmäßig erlaubte Orientierung im Magnetfeld (auf ein anderes Niveau des Zeemanschemas Abb. 20—23) gebracht, und die von dort emittierte Strahlung besitzt eine andere Polarisation als sie ohne vorangehenden Zusammenstoß gehabt hätte.

mit wachsendem Fremdgasdruck erst schnell, dann immer langsamer — die für Na von HANLE aufgenommenen Kurven zeigen im Prinzip genau dasselbe Bild wie die in Abb. 39 mitgeteilten, die von KEUSSLER am Hg-Dampf für  $\xi = 0$  erhalten wurden. WOOD konnte unter denselben Bedingungen bei 6 mm Heliumdruck keine merkliche Polarisierung der Hg-Resonanzstrahlung mehr nachweisen. Die nach derartigen Kurven für verschiedene Fremdgaszusätze aus dem Halbwertdruck berechneten Wirkungsradien sind von derselben Größenordnung wie die bei der Auslöschung in Betracht kommenden; dabei ist allerdings immer zu berücksichtigen, daß im allgemeinen neben dem Wirkungsradius auch noch die Ausbeute zunächst unbestimmt bleibt, von der nur sicher ist, daß sie nicht über 100% betragen kann, und die so eine untere Grenze für den Wert des Wirkungsradius festlegt; ist in Wahrheit die Ausbeute kleiner, so muß man, um den gleichen Halbwertdruck zu erhalten, den Wirkungsradius entsprechend viel größer einsetzen. Nun wirken aber Zusammenstöße derselben Art sowohl auslöschend wie depolarisierend, und dies muß die wirklich beobachteten Effekte stark beeinflussen: wenn für Zusammenstöße von erregten Hg-Atomen mit  $O_2$  wirklich, wie in Tab. 17 an genommen, die Ausbeute der Auslöschung = 100% ist, so dürfte eine depolarisierende Wirkung überhaupt nicht beobachtet werden, es sei denn, daß für den Einfluß auf den Polarisationszustand bei sehr kleiner Ausbeute der Wirkungsradius ein merklich größerer wäre als für die Auslöschung; ist dagegen die Ausbeute der Auslöschung nur 95%, so wäre statt  $5,9 \cdot 10^{-8}$  cm als auslöschendem Wirkungsradius  $6,1 \cdot 10^{-8}$  cm einzusetzen, und dies würde genügen, um auch die nach Abb. 39 tatsächlich bei Sauerstoffzusatz neben der Intensitätsschwächung gemessene Depolarisation bei für beide Effekte gleichen Wirkungsradien zu ermöglichen <sup>(458)</sup>.

Ganz allgemein wird das Vorhandensein einer starken auslöschenden Wirkung die ohne sie zu erwartende Depolarisation herabsetzen, indem auslöschende Stöße die weitere Lichtemission durch das betreffende Atom unterbinden und damit evtl. die Depolarisation verhindern, die durch einen späteren Stoß erfolgen könnte, während umgekehrt ein vorangehender depolarisierender Stoß ohne Einfluß auf die darauffolgende Auslöschung bleibt. Ist die auslöschende Wirkung extrem hoch, so kann dadurch sogar

der ohne die Zusammenstöße vorhandene Polarisationsgrad erhöht werden.

Besonders deutlich wird dies, wenn eine Herabsetzung des Polarisationsgrades nicht durch Zusammenstöße, sondern durch ein entsprechend orientiertes Magnetfeld hervorgerufen wird, da dann beide Wirkungen isoliert werden können. Der Fall, daß in einem schwachen Magnetfeld parallel zur Beobachtungsrichtung die Polarisation des mit linear polarisiertem Licht erregten Resonanzstrahlung partiell zerstört und zugleich in ihrem Azimut gedreht wird, ist in § 3, Kapitel IV, behandelt worden; die Stärke der Depolarisation bzw. der Drehung hing für eine gegebene Feldstärke von der mittleren Nachleuchtdauer  $\tau$  ab. Setzt man dem unter diesen Bedingungen erregten Hg-Dampf Wasserstoff zu, so sinkt mit wachsendem Partialdruck des letzteren die Intensität der Strahlung, gleichzeitig nimmt aber auch die Depolarisation und die Drehung der Polarisationsebene ab, weil ja die Auslöschung identisch ist mit einer Verkürzung der mittleren Lebensdauer der leuchtfähigen Atome (<sup>429</sup>).

Auch die Polarisation der Joddampf-Fluoreszenz wird durch einen Zusatz von He stark geschwächt, aber nicht ganz vernichtet, solange noch ein Teil der Moleküle ohne vorangehende Kollision die ursprüngliche Resonanzlinie aussendet (<sup>268</sup>). Steigerung des  $J_2$ -Dampfdruckes selbst dagegen vermindert infolge fast ausschließlich auslöschender Wirkung nur die Helligkeit, nicht aber die Polarisation der Sekundärstrahlung. Bei der Fluoreszenz zweiatomiger Moleküle muß man sich die depolarisierende Wirkung der Zusammenstöße wohl so vorstellen, daß nun auch noch die sonst bei der Rotation sich erhaltende Achse durch die Zusammenstöße Richtungsänderungen erleidet, wodurch jede polare Orientierung der Resonatoren zerstört wird.

## § 7. Sensibilisierte Fluoreszenz.

Die Übertragung der Erregungsenergie auf ein anderes Atom bei einem Zusammenstoß läßt sich dann am eindeutigsten verfolgen, wenn dabei das stoßende Atom seinerseits in einen erregten Zustand versetzt wird, aus dem heraus es die übernommene Energie als Strahlung der ihm charakteristischen Frequenzen emittieren kann. Für diesen Vorgang haben CARIO und FRANCK

die Bezeichnung „sensibilisierte Fluoreszenz“<sup>1</sup> geprägt (287, 362). Vermutlich tritt ein solcher Prozeß sehr häufig ein, wenn Resonanzstrahlung in Dämpfen von relativ hohem Druck erregt wird, da ja nach dem früher Gesagten Energieübertragung durch Stöße zweiter Art desto größere Wahrscheinlichkeit besitzt, ein je geringerer Teil dabei in Wärme überführt werden muß: diese Bedingung ist in dem angegebenen Fall am vollständigsten erfüllt, doch läßt sich solche tertiäre Erregung von Resonanzstrahlung, die durchaus parallel mit der tertiären Erregung durch Reabsorption verläuft, experimentell kaum von dieser unterscheiden: auch die Vernichtung einer ursprünglich etwa vorhandenen Polarisationsvorzugsrichtung ist beiden Vorgängen gemeinsam. Ist dagegen dem primär erregten Dampf eine andere Atomsorte beigemischt, die Anregungsstufen von geringerer Energie besitzt, als es dem  $h\nu$ -Wert des eingestrahnten Lichtes entspricht, so werden nun die betreffenden Linien der Fremdatome in der Emission auftreten. Dabei lassen sich über die wahrscheinliche Energieverteilung auf die einzelnen Linien der sensibilisierten Fluoreszenzstrahlung folgende durch das Experiment bestätigte Aussagen machen: Linien, deren Erregungsenergie der primär eingestrahnten sehr nahe liegt, sollten sich zwar am leichtesten anregen lassen, werden aber gleichwohl nur mit geringer Intensität beobachtet, wenn sie Absorptionslinien des zugemischten Dampfes sind; denn dessen Dampfdruck muß, damit Zusammenstöße mit primär erregten Atomen wahrscheinlich sind, nicht zu niedrig gewählt werden, und so werden diese Frequenzen im Dampf stark reabsorbiert. Das gilt dagegen nicht für Linien, deren Emission entweder nicht auf den normalen Zustand der unerregten Atome zurückführt, die

---

<sup>1</sup> Es sind in letzter Zeit verschiedentlich Vorschläge gemacht worden, diesen Namen durch einen anderen zu ersetzen, wie „indirekt erregte Fluoreszenz“, „aktivierte Fluoreszenz“ oder „Stoßfluoreszenz“. Aber ganz abgesehen davon, daß es gegen die gute Sitte verstoßen dürfte, einer Erscheinung den ihr von ihren Entdeckern gegebenen Namen zu nehmen, es sei denn, daß man stattdessen den Effekt nach ihnen selbst benennt (also etwa „Franck-Cario-Effekt“), scheinen mir die neuen Bezeichnungen sowohl an Prägnanz wie an Eindeutigkeit unbedingt der ursprünglichen nachzustehen, so daß der Ausdruck „sensibilisierte Fluoreszenz“ für alle Phänomene, bei denen die Energie von dem ursprünglich durch Einstrahlung erregten System auf ein anderes übertragen und von diesem als Fluoreszenz reemittiert wird, unbedingt beibehalten werden sollte.

also keine Absorptionslinien sind, oder bei deren Erregung ein relativ großer Energieüberschuß bleibt: dieser wird dann durch Dopplereffekt eine starke Linienverbreiterung hervorrufen, wie das früher bei der ultravioletten Anregung der *D*-Linien schon besprochen wurde (S. 115).

Die sensibilisierte Fluoreszenz ist von CARIO zuerst entdeckt worden, als er dem durch die Resonanzlinie  $2536,7 \text{ \AA}$  erregten Hg-Dampf Thalliumdampf zumischte; um die Drucke der beiden Dämpfe unabhängig wählen zu können, besaß das elektrisch heizbare Beobachtungsgefäß zwei Ansatzrohre, die mit metallischem Hg bzw. Tl beschickt waren und deren Temperatur durch gesonderte Öfen reguliert werden konnte (Abb. 40); dabei entsprach der Dampfdruck des Hg einer Sättigungstemperatur von  $100^\circ$ .

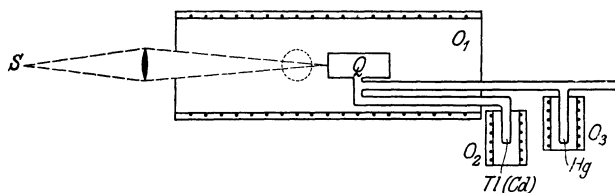


Abb. 40. Versuchsanordnung zur Erregung sensibilisierter Fluoreszenz.

Auch sonst ist bis jetzt sensibilisierte Fluoreszenz in ganz gleichartiger Versuchsanordnung anscheinend nur bei Erregung mit der Hg-Resonanzlinie beobachtet worden; es gelang dies außer für Tl noch für Ag, Cd, Pb, Zn, Bi, Jn, die Alkalimetalle und gewisse Banden des Wasserdampfes, während Versuche über die sensibilisierte Anregung anderer Bandenspektren (Antimon, Arsen) zu keinem positiven Resultat führten <sup>(462)</sup>.

In der sensibilisierten Fluoreszenz des Thalliums besitzt die Resonanzlinie  $2768 \text{ \AA}$  ( $3^2D_{3/2} - 2^2P_{1/2}$ ; vgl. hierzu das Niveauschema der Abb. 4, S. 22), deren Erregungsenergie von 4,6 Volt gegenüber den 4,9 Volt der Hg-Linie nur einen Überschuß von 0,3 Volt freiläßt, infolge von Selbstabsorption im Dampf sehr kleine Intensität, während die andere Resonanzlinie  $3776 \text{ \AA}$  ( $2^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$ ), gleichfalls eine intensive Absorptionslinie des Thallium, deren sehr viel geringere Anregungsenergie aber nur 3,3 Volt beträgt, infolge starker Dopplerverbreiterung nur wenig absorbiert wird und sehr kräftig im Fluoreszenzspektrum erscheint. Dies liegt nicht etwa

daran, daß aus unbekanntenen Gründen die Tl-Atome durch Stöße zweiter Art nur selten in den  $3^2D_{3/2}$ -Zustand überführt würden; denn die Linie 3529, deren Emission gleichfalls von diesem Zustand ihren Ausgang nimmt (Abb. 4), die aber im Thalliumdampf bei mittleren Temperaturen kaum absorbiert wird, ist in der

Tabelle 19. Spektrum der sensibilisierten Fluoreszenz des Indiums bei Erregung mit der Hg-Linie 2537.

Wellenlänge in Å	Intensität (geschätzt)	Termbezeichnung	Wellenlänge in Å	Intensität (geschätzt)	Termbezeichnung
4511	sehr stark	$2^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$	2837	stark	
4102	stark	$2^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$	2754	(durch Hg-Linie verdeckt)	$3^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$
3259	sehr stark (nicht getrennt)	$3^2D_{3/2} - 2^2P_{3/2}$	2715	schwach	$4^2D_{3/2} - 2^2P_{3/2}$
3256		$3^2D_{5/2} - 2^2P_{3/2}$	2710	stark	$4^2D_{5/2} - 2^2D_{5/2}$
3039	stark	$3^2D_{3/2} - 2^2P_{1/2}$	2602	sehr schwach	$4^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$
2957	schwach		2560	schwach	$4^2D_{3/2} - 2^2P_{1/2}$
2933	stark	$3^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$	2523	sehr schwach nicht getrennt	$5^2D_{3/2} - 2^2P_{3/2}$
			2521		$5^2D_{5/2} - 2^2P_{3/2}$

sensibilisierten Fluoreszenz ungefähr ebenso kräftig vertreten wie die andere nach  $2^2P_{3/2}$  führende, von  $2^2S_{1/2}$  ausgehende Linie 5350. Daß die relativ kleine Intensität der Thalliumresonanzlinie 2768 wirklich den hier angegebenen Grund hat, lehrt auch das Beispiel des Indiums, dessen Spektrum vollständig den gleichen Bau hat wie das des Thalliums, jedoch merklich nach größeren Wellenlängen zu verschoben ist: dies bedeutet aber, daß die analogen Niveaus

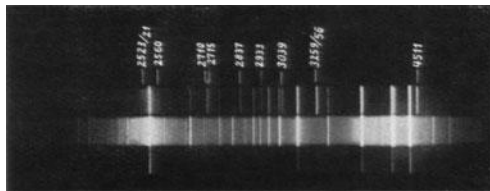


Abb. 41. Spektrum der sensibilisierten Fluoreszenz des Indiums bei Erregung mit der Hg-Linie 2536,7.

geringerer Energie zu ihrer Anregung bedürfen; es bleibt jetzt auch bei sensibilisierter Erregung der Resonanzlinie  $3^2D_{3/2} - 2^2P_{3/2}$  ( $\lambda = 3039 \text{ Å}$ ) ein hinreichender Energieüberschuß, um sie in der Emission stark verbreitert erscheinen zu lassen, und so tritt diese Linie denn im sensibilisierten Fluoreszenzspektrum des Indiums mit einer Intensität auf, die hinter derjenigen der stärksten Linien

nicht viel zurückbleibt. Als Beispiel für einen typischen Fall sensibilisierter Fluoreszenz sind die von DONAT bei Erregung mit der Hg-Resonanzlinie beobachteten Linien des Indiums in Tab. 19 und Abb. 41 wiedergegeben <sup>(381)</sup>.

Besonders deutlich tritt die Vorliebe der Erregungsenergie, bei einem Zusammenstoß soweit wie irgend möglich vollständig wieder als Erregungsenergie übertragen zu werden, d. h. mit einem Minimum von Überschuß an kinetischer Energie, in Beobachtungen zutage, die BEUTLER und JOSEPHI über die sensibilisierte Fluoreszenz des Na bei Erregung mit der Hg-Resonanzlinie angestellt haben. Tab. 20 gibt für eine Anzahl von Na-Termen (die sich an die des Termschemas Abb. 8 nach oben anschließen) die Anregungsenergien in Calorien (1 Volt = 23 Cal.), ferner die Anregungsenergien

Tabelle 20.

Na-Term	4 D	4 S	5 D	5 S	6 D	6 S	7 D	7 S	8 D	8 S
Cal.	98,21	103,40	105,28	108,05	109,12	110,76	111,42	112,49	112,93	113,68
Hg-Term				$2^3P_0$				$2^3P_1$		
Cal.				107,02				112,04		

der beiden Quecksilberterme, von denen zunächst  $2^3P_1$  durch Einstrahlung der Linie  $2537 \text{ \AA}$  direkt erreicht wird. Während normalerweise die Linien innerhalb einer Serie mit wachsender Ordnungsnummer an Intensität stark abnehmen, so daß also die Linie  $7S-2P$  zu den allerschwächsten des Na-Spektrums gehört, ist gerade sie in der sensibilisierten Fluoreszenz besonders kräftig, während die sonst überwiegende Linie  $4D-2P$  nur ganz schwach erscheint<sup>1</sup>. Wie man aus Tab. 20 erkennt, entspricht die Anregungsenergie des Niveaus  $7S$  im Na fast genau der Hg-Anregungsenergie durch  $2536,7 \text{ \AA}$ , und so werden bei Zusammenstößen von Na-Atomen mit erregten Hg-Atomen die ersteren vorzugsweise in den Zustand  $7S$  überführt, obwohl der Übergang  $1S \rightarrow 7S$  unter Strahlung „verboten“ ist, also an sich relativ geringe Wahrscheinlichkeit besitzt; bei der Reemission der Energie kann daher nur die Linie  $7S-2P$  ( $4423 \text{ \AA}$  bzw.  $4420 \text{ \AA}$ ) auf-

<sup>1</sup> Die Dubletts sind bei diesen Aufnahmen nicht in ihre Komponenten aufgelöst worden, es werden darum bei den Termbezeichnungen die betreffenden Indizes weggelassen.



treten. Ist dem Metalldampfgemisch noch ein Edelgas von relativ hohem Druck zugesetzt, so daß die erregten Hg-Atome im allgemeinen zunächst mit einem Edelgasatom kollidieren, so treten im Hg an Stelle der  $2^3P_1$ -Zustände zum großen Teil die metastabilen, etwas energieärmeren  $2^3P_0$ -Zustände, und dementsprechend herrscht nun im Na-Fluoreszenzspektrum die Linie  $5S - 2P$  ( $4750 \text{ \AA}$ ) vor. Soweit vorläufige Intensitätsschätzungen einen Schluß gestatten, kommen bei diesen Versuchen die gleichfalls beobachteten  $D$ -Linien nur indirekt zur Erregung, nämlich dadurch, daß nach Emission der betreffenden Nebenserienlinien ja der Zustand  $2P$  im Na-Atom erreicht wird, von dem die Emission der  $D$ -Linien ihren Ausgang nimmt (<sup>353. 391</sup>).

Mit der letzten Angabe steht allerdings eine Beobachtung von RASETTI in Widerspruch, der in der sensibilisierten Fluoreszenz des Na-Dampfes bei Erregung mit der Hg-Linie eine abnorm starke Verbreiterung der  $D$ -Linien mit dem Stufengitter gemessen hat. Da die so gefundene Linienbreite ( $0,16 \text{ \AA}$  statt  $0,03 \text{ \AA}$ ) fast genau dem Energieüberschuß von  $2,4 \text{ Volt}$  entspricht, der sich als Differenz zwischen der Hg-Anregungsenergie und derjenigen der Na-Atome im  $2P$ -Zustand ergibt, schien dies für eine direkte sensibilisierte Erregung der  $D$ -Linien zu sprechen unter gleichzeitiger starker Übertragung von kinetischer Energie. Da aber nach RASETTIS Mitteilung die  $D$ -Linien bei seinem Versuch merklich selbst umgekehrt waren — bei geringem Hg-Dampfdruck kann die Anregung in relativ großer Tiefe im Inneren des Na-Dampfes erfolgen! — mag die Linienverbreiterung nur dadurch vorgetäuscht gewesen sein<sup>1</sup> (<sup>555</sup>).

Bei höheren Temperaturen im Beobachtungsraum können durch einen Zusammenstoß mit einem erregten Hg-Atom auch Linien angeregt werden, deren Anregungsenergie über derjenigen der Hg-Linie liegt, falls nämlich die kinetische Energie der stoßenden Atome ausreicht, um den fehlenden Energieüberschuß zu liefern. Es besteht hier eine gewisse Analogie mit dem Hervortreten antistokesscher Glieder in den Resonanzspektren des Joddampfes bei hoher Temperatur. Eine Andeutung dieses Effektes findet sich bereits in dem mitgeteilten Spektrum des Indiums, dessen letzte Linien ja kurzwelliger sind als die Hg-Resonanz-

<sup>1</sup> Diese Erklärungsmöglichkeit der RASETTISCHEN Beobachtung verdanke ich einer mündlichen Mitteilung Herrn BEUTLERS.

linie; die gleiche Erscheinung findet sich beim Thallium wieder; doch können in diesen beiden Fällen sich die Atome schon im Wärmegleichgewicht teilweise in den energiereicheren  $2^2P_{\frac{3}{2}}$ -Zuständen befinden, so daß beim Zusammenstoß mit dem Hg-Atom dann doch nur dessen Erregungsenergie übertragen zu werden brauchte. Beim Cd dagegen ist diese Möglichkeit nicht vorhanden; wenn auch hier Linien im Spektrum der sensibilisierten Fluoreszenz vorkommen, deren Anregungsenergie den  $h\nu$ -Wert des eingestrahlten Lichtes übersteigt, so muß sicher die gesamte Energie gleichzeitig bei einem Zusammenstoß dem Cd-Atom zugeführt werden. Tatsächlich findet man, wenn die Temperatur im Beobachtungsraum auf  $800^\circ$  gebracht wird, wenschon mit sehr kleiner Intensität die Linien des Cd-Tripletts  $5086-4800-4678 \text{ \AA}$ , deren Ausgangsbahn  $2^3S_0$  einer Anregungsspannung von 6,3 Volt entspricht; daß der Energieüberschuß von 1,4 Volt wirklich der Wärmebewegung entstammt, wird dadurch bestätigt, daß das Tripletts verschwindet, wenn bei konstant gehaltenem Dampfdruck (d. h. bei konstant gehaltener Temperatur des Ofens  $O_2$ ) die Temperatur im Beobachtungsraum nur  $400^\circ$  beträgt; die stets nur geringe Intensität des Tripletts ist selbstverständlich, da auch bei  $800^\circ$  die mittlere kinetische Energie der Atome nur 0,12 Volt beträgt, also Stöße, bei denen ein Energieüberschuß von 1,4 Volt zur Verfügung steht, nur sehr selten sind (<sup>362</sup>).

In der sensibilisierten Fluoreszenz des Zn beobachtete WINANS bei einer Temperatur von  $720^\circ$  die Emission von Linien, deren Erregungsenergie über 7,7 Volt beträgt ( $3302 \text{ \AA} : 3^3D_j - 2^3P_1$ ), mit merklicher Intensität. Da ein derartiger Überschuß über die Energie der eingestrahlten Linie (4,90 Volt) kaum aus der Wärmebewegung stammen kann, vermutet WINANS, daß es sich hier zunächst um eine stufenweise Anregung der Hg-Atome handelt, wie sie auf S. 26 beschrieben wurde. Die Möglichkeit hierzu war bei seiner Versuchsanordnung gegeben, da er die Gesamtstrahlung der Hg-Lampe zur Anregung verwandte. Immerhin sind seine Versuche noch wesentlich dadurch kompliziert, daß zum mindesten ein Teil der von ihm beobachteten Linienemission gar nicht primär durch die Erregung von Hg-Atomen hervorgerufen wird, da sie auch bei Einstrahlung des Lichtes einer ungekühlten Hg-Lampe erhalten bleiben, während ein anderer Teil der Linien dann verschwindet. Das gleichzeitige Auftreten von Banden in der Fluor-

rescenzemission ist schon auf S. 81 erwähnt worden und ist ein weiteres Anzeichen dafür, daß der Anregungsmechanismus zum Teil über die Moleküle seinen Weg nehmen kann (627).

Bei der Beobachtung der anderen erwähnten Fälle von sensibilisierter Fluoreszenz sind über die Bestätigung des hier Mitgeteilten hinaus neue Tatsachen nicht zutage getreten. Sehr wichtige Ergebnisse haben dagegen die Untersuchungen von DONAT über die Beeinflussung der sensibilisierten Fluoreszenz durch den Zusatz fremder Gase zu einem Hg-Tl-Dampfgemisch ergeben; einen Teil der aus diesen Ergebnissen zu ziehenden Schlüsse haben

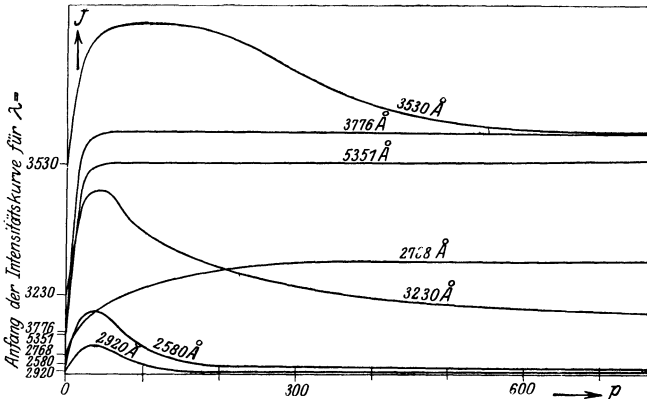


Abb. 42. Verstärkung der sensibilisierten Thalliumfluoreszenz durch Zusatz von Argon. ( $p$  = Partialdruck des Ar.)

wir allerdings bereits vorweggenommen. Beimischung von A oder  $N_2$  schwächt die Hg-Resonanzstrahlung, indem durch Zusammenstöße die angeregten Atome in den metastabilen Zustand überführt werden; die metastabilen Atome sind gegen weitere Kollisionen mit A oder  $N_2$  fast ganz unempfindlich, da sie an diese ihre Energie von 4,7 Volt nicht abgeben können, dagegen vermögen sie Thalliumatome genau ebensogut anzuregen wie die normalen erregten Hg-Atome im  $2^3P_1$ -Zustand. Die so erregten Thalliumatome aber sind ihrerseits, da hier kein benachbarter metastabiler Zustand existiert und strahlungslose Überführung der totalen Erregungsenergie in Translationsenergie unwahrscheinlich ist, gegen Zusammenstöße mit A oder  $N_2$  auch wieder relativ unempfindlich — allenfalls springt infolge einer solchen Kollision das Leuchtelektron, wenn es ursprünglich auf eine höhere Quanten-

bahn gehoben war, in eine benachbarte tiefere Bahn über (etwa von  $4^2D_{3/2}$  nach  $3^2D_{3/2}$ ), um dann die diesen entsprechenden Linien zu emittieren. Daher nimmt bei Zumischung von A oder  $N_2$ , während die Hg-Resonanzlinie allmählich ganz verschwindet, auf deren Kosten mit wachsendem Fremdgasdruck die sensibilisierte Thalliumfluoreszenz bedeutend zu. Während aber die Intensität der von höheren Niveaus ( $4^2D_{3/2}$ ,  $3^2S_{1/2}$ ) ausgehenden Linien bald ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt, übersteigt die Helligkeit der von  $2^2S_{1/2}$  ausgehenden Linien selbst bei 600 mm Argon noch um das 5- bis 8fache den Wert, den sie bei Abwesenheit eines Fremdgasbesaßen (Abb. 42). Beachtenswert ist in Abb. 42 die wesentlich von den übrigen abweichende Intensitätskurve der Resonanzlinie  $2768 \text{ \AA}$ , die in den gewöhnlichen Aufnahmen der sensibilisierten Tl-Fluoreszenz wegen der starken Selbstabsorption nur sehr schwach erscheint: der langsamere, aber dafür sehr viel stetigere Anstieg ihrer Helligkeit ist offenbar darauf zurückzuführen, daß bei wachsendem Argondruck die Diffusionsgeschwindigkeit der metastabilen Hg-Atome sinkt, der ganze Vorgang sich somit in einer immer dünner werdenden Oberflächenschicht abspielt und daher die Intensitätsverluste durch Absorption geringer werden (<sup>381</sup>).

Entsprechend der größeren spezifisch auslöschenden Wirkung des  $N_2$  ist bei Stickstoffzusatz die Helligkeitsverstärkung in der sensibilisierten Thalliumfluoreszenz etwas geringer als bei gleichen A-Drucken. Zusammenstöße mit  $H_2$ -Molekülen überführen die angeregten Hg-Atome nicht in den metastabilen Zustand, sondern entziehen ihm die Erregungsenergie vollkommen; daher wird durch Zusatz von  $H_2$  zu einem Hg-Tl-Dampfgemisch gleichzeitig mit der Hg-Resonanzstrahlung auch die sensibilisierte Fluoreszenz des Thalliums ausgelöscht. Dagegen wirkt wieder die Erhöhung des Hg-Dampfdruckes selbst gerade wie Vermehrung des Argonpartialdruckes: in gesättigtem Hg-Dampf von  $250^\circ$  ist, wie erwähnt, die Resonanzstrahlung schon fast ganz ausgelöscht, die Linien des beigemischten Tl-Dampfes aber sind nicht nur bei dieser Temperatur noch kräftiger als bei den Hg-Dichten, welche die Hg-Resonanzstrahlung am meisten begünstigen; sondern die Tl-Linie  $3776$  hat selbst bei einem Hg-Dampfdruck von über einer Atmosphäre ( $350^\circ$ ) noch nichts von ihrer Intensität verloren. Dabei braucht der Druck des Tl-Dampfes nur auf einigen hundertstel Millimetern gehalten

zu werden, d. h. ein angeregtes Hg-Atom wird im Mittel erst nach über 10000 Zusammenstößen mit anderen Hg-Atomen auf ein Thalliumatom treffen<sup>1</sup>. Aus diesen Beobachtungen wurde der früher erwähnte Schluß gezogen, daß das Verschwinden der Hg-Resonanzstrahlung bei hohen Hg-Dampfdrucken gleichfalls durch die Bildung metastabiler Atome verursacht wird (<sup>516</sup>).

### § 8. Nur durch Zusammenstöße ausgelöste Photoluminescenz.

Es bleiben noch einige Fälle zu erwähnen, bei denen durch Einstrahlung erregte Atome oder Moleküle infolge eines Zusammenstoßes eine Art chemischer Reaktion durchmachen und die energiereichen Reaktionsprodukte die aufgenommene Energie später ganz oder teilweise in Form von Strahlung wieder abgeben. Über den Mechanismus dieser Reaktionen ist über die Vermutung hinaus, daß überhaupt derartige Prozesse mit im Spiel sein dürften, kaum etwas bekannt, man muß sich im wesentlichen mit der Beschreibung der teilweise recht komplizierten Phänomene begnügen.

Im Joddampf erscheint bei Bestrahlung mit Licht der kurzwelligen Absorptionsbande, wenn das Beobachtungsrohr Stickstoff enthält, eine tiefgrüne Fluorescenz, herrührend von einer etwa 200 Å breiten kannelierten Bande bei 5100 Å, die weder im reinen N<sub>2</sub> noch im reinen J<sub>2</sub> — auch nicht durch elektrische Entladung — erregt werden kann. Sie bildet sich schon bei einem N<sub>2</sub>-Partialdruck von wenigen Zentimetern deutlich aus und bleibt bis zum Atmosphärendruck und darüber hinaus voll erhalten; durch Anwesenheit anderer Gase (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) wird sie nicht hervorgerufen; es scheinen somit durch Absorption kurzwelligen Lichtes angeregte J<sub>2</sub>-Moleküle mit dem N<sub>2</sub> irgendwelche energiereiche Jodstickstoffverbindungen zu bilden, die — möglicherweise infolge eines nochmaligen Zusammenstoßes — die grüne Bande emittieren. Dies wäre somit ein Fall ausgesprochener Photochemiluminescenz, indem durch die Lichtabsorption das Zustandekommen einer che-

<sup>1</sup> Dagegen vernichten Zusammenstöße mit H<sub>2</sub>-Molekülen die metastabilen 2<sup>3</sup>P<sub>0</sub>-Zustände des Hg mit annähernd derselben Wahrscheinlichkeit wie die normalen Anregungszustände 2<sup>3</sup>P<sub>1</sub> (MEYER, E.: Zeitschr. f. Phys., Bd. 37, S. 639. 1926).

mischen Reaktion, dann aber durch diese Reaktion wiederum eine Lichtemission ausgelöst wird (<sup>510</sup>).

Noch hinsichtlich einer weiteren Bande hat OLDENBERG in der durch Linien der kurzwelligen Absorptionsbande erregten Jod-dampffluoreszenz gefunden, daß sie ebenfalls nur bei Zumischung fremder Gase auftritt, auch wieder vorzugsweise bei höheren Drucken, diesmal aber im wesentlichen unabhängig von der Natur des Gases ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ , Edelgase). Da die gleiche Bande bei elektrischer Erregung im  $J_2$ -Dampf auch ohne Fremdgaszusatz beobachtet wird, gehört sie offenbar nicht einer neuen Jodverbindung zu; sondern das erregte Molekül wird durch die Zusammenstöße nur in einen Zustand überführt, in den es spontan nicht gelangen könnte. Unter geeigneten Versuchsbedingungen läßt sich die neue  $J_2$ -Bande zwischen 3455 und 3044 Å in eine große Zahl (44) Teilbanden auflösen, die nach kürzeren Wellenlängen zu immer enger zusammenrückend in ein kontinuierliches Band übergehen; der Abstand zwischen diesen Teilbanden (als Maß des zugehörigen Kernschwingungsquants) ist auch am langwelligen Ende der Gruppe viel kleiner als bei den Resonanzbanden des  $J_2$ :  $\Delta\nu \approx 95$  statt 217, was auf eine loser gebundene, d. h. angeregte Form des Moleküls hindeutet. Dies kann sich aber ebensogut auf den Anfangs- wie auf den Endzustand des Emissionsprozesses beziehen, da ja bei einer Erregung, die teilweise Zusammenstößen ihren Ursprung verdankt, auch der Anfangszustand der Emission durch eine Folge von Energieniveaus mit ungleicher Kernschwingungs- und Rotationsquantenzahlen gebildet sein kann. OLDENBERG schrieb zuerst dieses Spektrum der Wiedervereinigung von J-Ionen zu, die vorher durch den Zusammenstoß hoherregten  $J_2$ -Moleküle mit Fremdgasmolekülen dissoziiert sein sollten. Da aber das Vorkommen freier Jodionen unter den fraglichen Verhältnissen sich nicht nachweisen ließ, mußte er seine Hypothese dahin umändern, daß durch Zusammenstöße erzwungene, sonst verbotene Übergänge die Moleküle in einen Zustand gelangen lassen, der auch von thermisch oder durch elektrische Entladung dissoziierten Molekülen im Laufe der Wiedervereinigung erreicht wird. Ein Nachleuchten ist dabei nicht nachweisbar.

Wie weit diese OLDENBERGSchen Banden mit einer von MEYER und WOOD beschriebenen Bandengruppe zusammenhängt, die aus einer Folge scharfer Linien zwischen 3435,3 und 3379,7 Å besteht

und bei Erregung von Joddampf in einer Stickstoffatmosphäre durch das kurzwellige Licht eines Funkens ( $\lambda < 1500 \text{ \AA} ?$ ) neben einer blaugrünen Fluorescenz hervortritt, läßt sich nach den vorhandenen Angaben nicht mit Sicherheit entscheiden <sup>(142)</sup>.

Auch der Natriumdampf besitzt nach Angaben von WOOD und KINSEY ein Fluorescenzspektrum, das durch Einstrahlung nur bei Anwesenheit eines Fremdgases von etwa 6 mm Druck erregt werden kann; es handelt sich um eine Bandenfolge zwischen 6500 und 5700  $\text{\AA}$  mit einer Frequenzdifferenz  $\Delta\nu \approx 145 \text{ cm}^{-1}$ , die nicht mit den früher beschriebenen roten Banden des Na noch mit den orangegelben Banden des K-Na zu verwechseln ist; die gleiche Bandenfolge tritt auch bei elektrischen Entladungen im Na-Dampf sowie als Chemiluminescenz bei Reaktionen von Na etwa mit Halogendämpfen auf, fehlt dagegen im Absorptionsspektrum des Na-Dampfes; zu ihrer Erregung dient nur gelbes Licht, das also wohl in den (verbreiterten) *D*-Linien absorbiert wird. Da es für das Erscheinen der Banden gleichgültig ist, ob als Zusatzgas  $\text{N}_2$  oder  $\text{H}_2$  gewählt wird, ebenso wie auch das Endprodukt der chemischen Reaktion im Fall der Erregung durch Chemiluminescenz ohne Einfluß bleibt, sind sie wiederum keiner neuen Verbindung des Na, sondern diesem selbst zuzuschreiben, und es gilt für sie im wesentlichen dasselbe, was oben über die Jodbande 3044—3455  $\text{\AA}$  gesagt worden ist <sup>(636)</sup>.

Die Fluorescenz des Hg-Dampfes weist, sobald der Dampfdruck hinreichend hoch ist, neben den bereits auf S. 74 genannten, eine Anzahl kontinuierlicher Banden auf, die im Absorptionsspektrum nicht vorkommen, deren Emission also nicht von der Rückkehr bereits anfänglich vorhandener Moleküle in ihren Normalzustand herrühren kann. Dieses Emissionsspektrum reicht vom Rot bis weit ins Ultraviolett, wo es in die früher besprochenen Hg-Molekülbänder übergeht, für das Auge erscheint es als ein weißliches Grün — es ist dasselbe Leuchten, das häufig auch unter anderen Bedingungen, z. B. beim Schütteln von Quecksilber in einem hoch-evakuierten Rohr beobachtet wird. Irgendeine Andeutung von Feinstruktur ist selbst bei stärkster Auflösung nicht zu erkennen, doch treten auf dem kontinuierlichen Untergrund eine Reihe von Intensitätsmaximis bei 2650, 3300, 4850 und oberhalb 5000  $\text{\AA}$  hervor. Zur vollständigen oder teilweisen Erregung dieser Fluorescenzbanden können alle Linien dienen, die in den den  $\text{Hg}_2$ -Mole-

külen zugeschriebenen Banden absorbiert werden, aber auch die Resonanzlinie 2536,7 Å des Hg. In diesem letzten Falle zieht sich das Leuchtphänomen mit wachsendem Hg-Druck auf einen kleinen Fleck in der Nähe der Eintrittsstelle des Primärlichtes zusammen, das ja dann nicht tiefer in den Dampfraum einzudringen vermag; daß das sichtbare Quecksilberleuchten wirklich mit der Überführung von Hg-Atomen in den  $2^3P_1$ -Zustand verbunden sein kann, folgt aus einem Experiment von GROTRIAN, wonach es stets auftritt, wenn Hg-Atome mit Elektronen von 4,9 Volt Geschwindigkeit bombardiert werden — es kommt dies in der bekannten Schichtbildung der Glimmentladung im Quecksilberdampf zum Ausdruck (<sup>294</sup>). Die Emission der fraglichen Hg-Molekülbanden kann also durch zwei ganz verschiedenartige Einstrahlungsprozesse ausgelöst werden: durch Absorption der Resonanzlinie in den Hg-Atomen und darauf folgende Bildung angeregter Moleküle<sup>1</sup>, oder durch Bandenabsorption in den schon primär vorhandenen Hg<sub>2</sub>-Molekülen.

Über beide Arten der Erregung liegen zahlreiche Beobachtungen vor, da sie jedoch nie konsequent nach diesem Gesichtspunkt auseinandergehalten und miteinander verglichen worden sind, ergeben sich Unklarheiten und selbst scheinbare Widersprüche zwischen den Resultaten einzelner Forscher, die wohl sonst geklärt werden könnten. Sicher ist in keinem Fall die Emission eine einfache Umkehr der Absorption, vielmehr muß sich ein ziemlich komplizierter Zwischenprozeß einschalten, der zunächst in der Überführung des ersten, durch die Einstrahlung hervorgerufenen Energiezustandes in einen metastabilen Zustand besteht — also nur durch Kollisionen der primär erregten Systeme mit anderen Atomen oder Molekülen herbeigeführt werden kann. Denn wenn man die Bandenfluoreszenz des Hg in einem durch ein langes Rohr von einer wärmeren zur kälteren Stelle überdestillierenden Dampfstrahl hervorruft, so wird sie durch die thermisch bewegten Moleküle von der dicht

<sup>1</sup> Ob dieser Prozeß in der von FRANCK und GROTRIAN angenommenen Weise vor sich geht, daß ein angeregtes Atom mit einem anderen Atom sich zu einem angeregten Molekül vereinigt, oder nicht eher durch einen Stoß 2. Art zwischen dem primär erregten Atom und einem primär vorhandenen Molekül, läßt sich noch nicht entscheiden. Die zweite Annahme würde den beiden Prozessen (Anregung durch die Resonanzlinie oder durch eine im Bandenspektrum absorbierte Frequenz) eine sehr viel größere Ähnlichkeit lassen.



über dem erhitzten Bodenkörper liegenden Erregungsstelle weg mitgenommen; bei den Versuchen PHILIPPS, dem Entdecker dieses Phänomens, betrug die Länge der nachleuchtenden Säule 50 cm, was bei der unter seiner Versuchsbedingung herrschenden Strömungsgeschwindigkeit (Temperatur des Bodenkörpers  $350^\circ$ , des gekühlten Rohrendes  $0^\circ$ ) einer Nachleuchtdauer von ca.  $10^{-3}$  sec entspricht, einer Zeit also, die von einer ganz anderen Größenordnung ist, als wir sie sonst für Gasluminescenz kennengelernt haben <sup>(177)</sup> <sup>(178)</sup>. Dabei verwandte PHILLIPS zur Erregung das Licht des Hg-Bogens; und HOUTERMANS hat neuerdings gezeigt, daß es sich unter diesen Umständen wirklich in der Hauptsache primär um eine Anregung von Atomen handelt, indem die Bandenfluorescenz erheblich durch Kühlung der anregenden Quecksilberlampe verstärkt wird, d. h. durch Herabsetzung der Selbstumkehr in der Resonanzlinie. Hier wäre also der nächste auf den primären Absorptionsprozeß folgende Akt ein Zusammenstoß des so erzeugten  $2^3P_1$ -Atoms mit einem anderen Hg-Atom und die Bildung eines metastabilen  $2^3P_0$ -Atoms, eines metastabilen Moleküls, oder auch die Überführung eines schon vorhandenen Moleküls in den metastabilen Zustand durch einen Stoß 2. Art. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses wird vergrößert durch Erhöhung der Hg-Dampfdichte, was dann weiter eine Verstärkung der Fluorescenzhelligkeit zur Folge hat, wie sie tatsächlich von HOUTERMANS beobachtet wurde <sup>(441)</sup>. Einbringung eines indifferenten Fremdgases (He, N<sub>2</sub>, Luft) in das Destillationsrohr hat die gleiche Wirkung, indem so die Diffusionsgeschwindigkeit herabgesetzt wird. Auf der anderen Seite wird natürlich durch eine solche Druckerhöhung unter gleichzeitiger lokaler Helligkeitssteigerung die Länge der leuchtenden Säule verkürzt. Denselben Effekt vermochten FRANCK und GROTRIAN dadurch hervorzurufen, daß sie den Dampfstrahl ein kräftiges Magnetfeld passieren ließen <sup>(290)</sup>. Sie glauben — im Anschluß an die früher beschriebene Beobachtung über die Wirkung eines Magnetfeldes auf die Fluorescenz des Joddampfes —, daß hierdurch der Zerfall der energiereichen metastabilen Moleküle ähnlich wie durch einen Zusammenstoß begünstigt wird; im Gegensatz zu den beim J<sub>2</sub> bestehenden Bedingungen hat aber dieser Vorgang hier eine Auslösung, nicht eine Unterdrückung der Lichtemission zur Folge. WOOD hat genau dieselbe Nachleuchterscheinung erhalten, wenn er zur Erregung nicht den Hg-Bogen, sondern einen Aluminiumfunken verwandte,

aus dessen Strahlung allein das intensive Dublett 1854—1862 Å wirksam war, also Linien, die in die kurzwelligste Absorptionsbande des hypothetischen  $\text{Hg}_2$ -Moleküls fallen. Darüber hinaus aber hat WOOD unter diesen Umständen ein neues Phänomen beobachtet — das Vorhandensein einer Dunkelzeit zwischen dem Moment der Erregung und dem der beginnenden Emission, derart, daß die Dampfsäule durch ihr Fluoreszenzlicht erst in einem gewissen Abstand (unter geeigneten Versuchsbedingungen 3 mm) von der Erregungsstelle sichtbar wird — oder vielleicht dort (falls man seine sonst nicht wiederholten Beobachtungen so deuten darf) ihr Maximum erreicht. WOOD hat diese Erscheinung nicht nur photographiert, sondern die „Dunkelzeit“ oder „Anklingungszeit“ auch durch zwei verschiedene phosphoroskopische Methoden zu etwas unter  $10^{-4}$  sec gemessen. Die Existenz einer derartigen Anklingungszeit ist nur dann möglich, wenn die ursprünglich angeregten Moleküle zum größten Teil erst nach ihrem Ablauf in den emissionsfähigen Zustand gelangt sind; da aber ein Intervall von  $10^{-4}$  sec größer ist, als daß Moleküle es in einem durch Einstrahlung erregten, also nicht metastabilen Zustande überdauern dürften, so müßten sie — soweit sie an dem späteren Leuchtprozeß beteiligt sind — fast unmittelbar nach dem Erregungsmoment durch einen Zusammenstoß in einen metastabilen und aus ihm dann allmählich durch weitere Zusammenstöße in den leuchtfähigen Zustand überführt werden<sup>1</sup>. Ob eine solche Dunkelzeit und damit die Notwendigkeit, einen so komplizierten Zwischenmechanismus anzunehmen, auch bei Erregung mit der Hg-Linie 2536,7 vorhanden ist, wurde noch nicht untersucht. Dagegen ist die Bandenemission immer (unabhängig von der Erregungsart) von einer Emission der Resonanzlinie 2536,7 begleitet — das heißt wohl: derselbe Vorgang, der die metastabilen Moleküle in dem Ausgangszustand des Bandenleuchtens versetzt, zerlegt einen Teil von ihnen in ein normales und ein angeregtes ( $2^3P_1$ ) Hg-Atom, von denen das letztere dann die Resonanzlinie aussendet; und für diese Emission der Linie 2536,7 hat WOOD bei Erregung mit den Al-Funken genau denselben zeitlichen Verlauf, insbesondere auch die Existenz der „Dunkelzeit“ festgestellt, wie für das Banden-

<sup>1</sup> Auch hier wieder könnte der metastabile Zustand, der zwischen Erregung und Emission eingeschoben sein muß, von  $2^3P_0$ -Atomen übernommen werden.

leuchten — während bei der normalen Anregung der Hg-Resonanzlinie von einem solchen Verhalten keine Andeutung vorhanden ist<sup>(345)</sup>.

Schwer erklärbar erscheint auch noch ein weiterer Umstand, der für das Auftreten der Hg-Bandenfluorescenz maßgebend sein soll. Schon HARTLEY nämlich, der diese wohl als erster beschrieben hat, teilt mit, daß sie nur so lange zu sehen sei, als in einem mit Hg beschickten evakuierten Gefäß das Metall von einer kälteren zu einer wärmeren Stelle überdestilliere. Diese Beobachtung ist von WOOD und VAN DER LINGEN bestätigt und erweitert worden: bei Erregung mit dem Licht eines Aluminiumfunken ist die sichtbare Fluorescenz sehr kräftig, wenn man das evakuierte Gefäß mit etwas Hg als Bodenkörper allmählich auf über 200° erwärmt, sie verschwindet fast ganz, wenn die Temperatur einen konstanten Wert annimmt, und kommt auch bei darauffolgender Abkühlung, wobei dasselbe Temperaturintervall durchlaufen wird, nicht wieder zum Vorschein; sie tritt aber sofort wieder auf, wenn man das gleichmäßig auf 200° gehaltene Gefäß an einer Stelle, nach der dann das Quecksilber überdestilliert, von außen um wenige Grade abkühlt, also ein Temperaturgefälle herstellt, — nicht jedoch vorzugsweise in der Nähe des Punktes, wo das Hg sich infolge lokaler Abkühlung kondensiert, sondern im Gegenteil dort, wo Temperatur und Druck am höchsten sind und praktisch unverändert bleiben. Die Intensität der typischen Hg<sub>2</sub>-Absorptionsbande, die für die Zahl der spontan vorhandenen Hg<sub>2</sub>-Moleküle charakteristisch sein sollte, wird durch diese geringen Temperaturschwankungen nicht merklich beeinflußt, es handelt sich wohl auch kaum so sehr um eine direkte Wirkung der Temperatur, als vielmehr der durch sie hervorgerufenen einseitigen Strömung im Gas<sup>1</sup> (306).

Nach WOOD verschwindet die Bandenfluorescenz des Hg vollständig, sobald der Dampf überhitzt, also kein Metall mehr als Bodenkörper vorhanden ist. Im Gegensatz hierzu, ebenso wie zu den anderen vorangehenden WOODSchen Resultaten, behauptet NIEWODNICZANSKI, daß die Fluorescenz, die in einem bei 240° mit gesättig-

<sup>1</sup> Zusatz bei der Korrektur: Neue Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermutung bestätigt; minimale Zusätze von H<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> vernichten die Fluorescenz vollständig, was sich aus der langen Lebensdauer der metastabilen Anregungszustände erklärt. Bei einsetzender Destillation werden die Verunreinigungen aus dem Beobachtungsraum durch den Hg-Dampfstrom weggepumpt.

tem Hg-Dampf gefüllten Quarzgefäß durch das Licht eines Aluminiumfunken erregt wird, bei Überhitzung des Dampfes bis auf  $355^\circ$  nach Intensität und spektraler Verteilung vollständig unverändert erhalten bleibt. LORD RAYLEIGH schließlich gibt an, daß im überhitzten Dampf die grüne Bandenfluoreszenz verschwindet, während die Linie 2537 sowie die Emissionsbande bei  $3300 \text{ \AA}$  sich als beständig erweist (<sup>503, 504, 558</sup>).

Daß die einzelnen Teilmaxima der Bandenemission bis zu einem gewissen Grade voneinander unabhängig sind und daher wohl verschiedenen Erregungszuständen angehörig sind, geht auch aus anderen Beobachtungen hervor. So finden VAN DER LINGEN und WOOD, daß, wenn die Primärstrahlung nur Wellenlängen  $< 1900 \text{ \AA}$  enthält, in der Emission neben der Resonanzlinie bei weitem die Bande bis  $4850$  vorherrscht, während die Bande  $2539 \text{ \AA}$  schwach angedeutet erscheint (<sup>306</sup>)<sup>1</sup> (es sei daran erinnert, daß nur auf diesen Spezialfall sich die Versuche über die „Dunkelzeit“ bezogen); sind Linien oberhalb  $2000 \text{ \AA}$  wirksam, die also in der Absorptionsbande mit dem Kopf bei  $2349 \text{ \AA}$  absorbiert werden, so erhält man, abgesehen von der früher beschriebenen Reemission dieser Bande, die Maxima bei  $3300$  und  $4850 \text{ \AA}$  mit ungefähr gleicher Intensität; dasselbe Aussehen (bis auf das nunmehrige Fehlen der Bande  $2349 \text{ \AA}$ ) findet man bei Erregung mit der Resonanzlinie oder mit Linien, die mit der Absorptionsbande  $2540 \text{ \AA}$  koinzidieren. Danach hätte man also eine gewisse bevorzugte Zusammengehörigkeit der Absorptionsbande bei  $1849 \text{ \AA}$  (und vielleicht auch  $2539 \text{ \AA}$ ) mit der Emissionsbande im Sichtbaren. Andererseits findet HOUTERMANS bei Einstrahlung der Resonanzlinie eine ungleiche Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum, je nachdem, ob er seine Aufnahmen am Dampfstrahl unmittelbar an der Erregungsstelle oder in gewisser Entfernung macht, und er schließt daraus auf verschieden große mittlere Lebensdauer bzw. einen Unterschied in der Metastabilität der verschiedenen Zustände, denen die Aussendung der einzelnen Bandenmaxima zuzuschreiben sind. An der Erregungsstelle herrscht danach die schwache Bande bei  $2539$  und die starke bei  $4850 \text{ \AA}$  vor; im Nachleuchten zeigen die schwache Bande bei  $2560$  und das kräftige Maximum bei  $3300$  größere Intensität, während schließlich nach Beobachtungen von

<sup>1</sup> Bei wachsender Dampfdichte verschwinden die Resonanzlinie und die Bande  $2539$  — offenbar infolge von Selbstumkehr.

ASTERBLUM im weiteren Verlauf des Nachleuchtens keine Änderung in der relativen Helligkeit der einzelnen Bandenmaxima mehr eintritt. HOUTERMANS deutet im Anschluß an neuere FRANCKsche Überlegungen die Banden als Lichtemission von in zwei normale Atome zerfallenden angeregten  $\text{Hg}_2$ -Molekülen, wobei die Anregungsenergie zum Teil ausgestrahlt, zum anderen Teil zur Dissoziation und zur Erteilung einer kinetischen Energie an die auseinanderfliegenden Atome verwandt wird; das Auftreten der Maxima wird dadurch erklärt, daß eine ganz bestimmte Bewegungsenergie den Atomen beim Auseinanderfliegen mit größter Wahrscheinlichkeit mitgegeben und daher eine bestimmte Frequenz innerhalb des kontinuierlichen Spektrums mit besonderer Intensität ausgestrahlt wird. Entsprechend den zwei Hauptmaximis in dem Fluoreszenzspektrum nimmt er zwei mögliche Erregungszustände des  $\text{Hg}_2$ -Moleküls an, die er wegen ihrer verschiedenen Lebensdauer mit den Zuständen  $2^3P_1$  und  $2^3P_0$  des Hg-Atoms in Analogie setzt. Es ist dies fraglos eine sehr weitgehende Spekulation, und wenn zu ihrer Aufrechterhaltung die Annahme nötig ist, daß das als  $2^3P_0$  bezeichnete Anregungsniveau des Moleküls (mit der Emissionsbande  $3300 \text{ \AA}$ ) nur durch Zusammenstöße erreicht werden kann, an denen primär erregte Atome beteiligt sind, so muß sie als irrig bezeichnet werden, da die obenbeschriebenen Versuche von WOOD das Gegenteil beweisen (441, 350).

Auch sonst sind in den hier zusammengestellten Ergebnissen verschiedener Autoren mancherlei Widersprüche enthalten, die zum größten Teil fast sicher nicht auf Beobachtungsfehlern beruhen dürften, sondern wohl viel eher auf gewissen nicht hinreichend berücksichtigten Unterschieden in den jeweiligen Versuchsbedingungen<sup>1</sup>. Aber die Verhältnisse sind so vielfältig kompliziert, daß heute diese Widersprüche noch nicht gelöst werden können.

Ähnlich liegen die Dinge bei der Fluorescenzexcitation des Cd-Dampfes von höherem Druck durch Linien, die nicht einfache Resonanz (vgl. S. 22) hervorrufen; doch ist das vorhandene Beobachtungsmaterial bei weitem nicht so reichhaltig wie beim

<sup>1</sup> Ob z. B. die in von der Pumpe abgeschmolzenen Quarzgefäßen durchgeführten Versuche gerade als „Hochvakuumversuche“ angesehen werden dürfen, ist in Anbetracht der ans der Knallgasflamme durch die weißglühende Quarzwandung eintretenden  $\text{H}_2$  sehr zweifelhaft.

Hg, und es mögen einige kurze Andeutungen genügen. Auch hier läßt sich durch die verschiedensten Linien, die in die früher beschriebenen Absorptionsbandengruppe des Cd<sub>2</sub> fallen, außer dieser Bande selbst sowie einer Anzahl von Cd-Linien eine kontinuierliche Bande, die vom Violett bis ins Grün reicht, zur Emission anregen; und wiederum ist diese Emission — nach A. D. POWER — im überdestillierenden Dampf weit intensiver als im stationären Zustand bei gleicher Temperatur. Als Begleiter dieser Banden sind jedoch von POWER und vor allem von KAPUSCINSKI eine weit größere Anzahl von Serienlinien als beim Hg beobachtet worden, von denen viele den Nebenserien angehören (so das vollständige Triplet  $2^3P_j - 3^3D_j$ ) und einige sogar dem Funkenspektrum des einfach ionisierten Cd. Daß es sich auch bei Verwendung eines Cd-Funkens als Lichtquelle in den KAPUSCINSKISCHEN Versuchen kaum um eine primäre Resonanzerregung bzw. stufenweise Erregung von Cd-Atomen handeln dürfte, läßt sich darum annehmen, weil die von einem Funken in Luft stammenden Linien stets eine starke Selbstumkehr zeigen und darum zur Hervorrufung von Atomresonanzstrahlung nicht geeignet sind. In mit Hg-Dampf verunreinigtem Cd-Dampf beobachtet MAC NAIR bei Erregung mit der Cd-Resonanzlinie 2288, solange die Temperatur im ganzen Beobachtungsrohr gleichmäßig auf 170° gehalten wird, nur die Reemission dieser Linie, sobald aber durch Abkühlung eines Ansatzrohres auf 140° eine starke Destillation des Metalles einsetzt, treten neben ihr im Fluoreszenzspektrum auch die andere Cd-Resonanzlinie 3261 Å und die Hg-Linie 2537 auf, obwohl diese sicher in der Primärstrahlung fehlt; sie wird nach MAC NAIRS Ansicht auch nicht durch Stöße 2. Art hervorgerufen, sondern vermutlich durch den Zerfall von Cd-Hg-Molekülen, die wieder im überdestillierenden Dampf zahlreicher sein sollen als im stagnierenden (537, 451, 481).

Schließlich sei noch erwähnt, daß POWER bei Erregung des destillierenden Cd-Dampfes mit dem Licht eines Ni- oder Eisenfunkens auch noch die Resonanzlinien des Tl und In beobachtete, bei Erregung mit einem Ceriumfunken war die grüne Tl-Linie sogar die einzige im Sichtbaren nachweisbare Emission. Diese Metalle waren offenbar dem Cd als spurenweise Verunreinigungen beigemischt; auch POWER glaubt, die Erscheinung nicht als sensibilisierte Fluoreszenz ansprechen zu dürfen, weil die betreffenden Linien ausblieben, wenn die an sich dann sogar stärkere Cd-

Fluorescenz durch einen Cd-Funken hervorgerufen wurde. Da eine direkte Resonanzenerregung der Tl- und In-Atome bei den verwandten Lichtquellen auch kaum in Betracht kommt, müßte abermals eine Bandenabsorption in mehratomigen Molekülen angenommen werden, von denen das Tl bzw. In zum mindesten einen Bestandteil ausmacht. Auf ähnliche Erscheinungen, die WINANS in Gemischen von Zn- und Hg-Dampf erhielt, ist bereits im vorangehenden Paragraphen hingewiesen worden.

## Sechstes Kapitel.

# Die Fluorescenz und Phosphorescenz flüssiger und fester Substanzen<sup>1</sup>.

## § 1. Unterscheidung von Fluorescenz und Phosphorescenz.

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 G. C. 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 Fluorescenzstrah-

---

<sup>1</sup> In diesem Kapitel soll 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 werden dann die Hauptgruppen fluorescierender und phosphorescierender Substanzen behandelt. Eine solche Disposition hat freilich den Nachteil, daß Wiederholungen manchmal nicht ganz vermieden werden können, doch dürfte es der einzige Weg sein, um später zu einer einheitlichen Theorie der Phänomene vorzudringen.

lung 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 Systeme 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 Krystallstruktur (Platincyanüre) oder eine bestimmte Art der chemischen Bindung (Uranylsalze im Gegensatz zu den Uranosalzen, manche aromatische Isomere) notwendig. Bei den allertiefsten Temperaturen endlich scheinen auch einfache Moleküle in kondensiertem Zustande wieder luminescenzfähig zu werden; wenigstens gelang es VEGARD, am festen  $N_2$  bei  $-260^\circ$  — bisher allerdings nur durch Korpuskularstrahlen — eine intensive Phosphorescenz hervorzurufen.

Im vorstehenden wurden die Ausdrücke Fluorescenz und Phosphorescenz gebraucht, ohne eine Unterscheidung wesentlich zu betonen; eine scharfe Definition des zwischen beiden Begriffen bestehenden Unterschiedes stößt beim heutigen Stand unserer Kenntnisse auf beträchtliche Schwierigkeit. 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 könnte jede „Fluorescenz“ möglicherweise durch Erhöhung der Empfindlichkeit des verwandten Phosphoroskops sich als „Phosphorescenz“ herausstellen. Überdies wissen wir aus den in vorangehenden Kapiteln beschriebenen Versuchen, daß unsere



jetzigen Meßmethoden bereits ausreichen, um Unterschiede in der Nachleuchtdauer der Resonanzstrahlung von Atomen festzustellen, die z. B. für die *D*-Linien des Na-Dampfes gegenüber der Linie 2536,7 des Hg sich ungefähr wie 1 : 10 verhält, ohne daß man darum geneigt sein möchte, für die beiden Prozesse verschiedene Namen einzuführen, den einen etwa noch Fluorescenz, den anderen schon Phosphorescenz zu nennen. Bezeichnet man anderseits — was sich vielfach als bequem erweist — als Fluorescenz rein phänomenologisch die gesamte Lichtemission während der Erregung, so sind offenbar alle phosphoreszierenden Körper auch fluorescent, indem sie bei fortdauernder Primärbelichtung ebenfalls ihr typisches Sekundärlicht ausstrahlen, von dem aber der größte Teil dann immer bereits in einem vorangehenden Moment angeregt worden sein mag.

Gleichwohl scheint es wünschenswert und vielleicht auch schon möglich, eine einigermaßen klare Scheidung durchzuführen. Am leichtesten gelingt dies, wenn man zunächst nur die beiden Gruppen von Phänomenen ins Auge faßt, die sozusagen die Enden der Kette bilden: die Fluorescenz von Gasen — mit der einen Ausnahme der lange nachleuchtenden Banden des Hg und Cd —, die den Gegenstand unserer bisherigen Betrachtungen gebildet haben, und die Phosphorescenz von „Krystallphosphoren“, die im Kapitel IX ausführlich zu besprechen sein werden. Bei dem einen handelt es sich um Vorgänge, die sich ganz im Inneren eines Atomes oder Moleküls abspielen, für deren Verlauf also die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten maßgebend sind, die ihrerseits charakteristische Eigenschaften des Atoms oder Moleküls darstellen. Äußere Einflüsse — Temperaturen, Dampfdruck, auch Magnetfelder — können diesen natürlichen Verlauf wohl stören, aber im allgemeinen nur, indem sie einem Teil der Systeme ihre Anregungsenergie vorzeitig entziehen und so die mittlere Leuchtdauer, gleichzeitig aber auch die Lichtausbeute herabsetzen. (Beispiel: die Auslöschung der Hg-Resonanz durch H<sub>2</sub>.) Bei den anderen dagegen wird ein Elektron vollständig von seiner Bindung im Krystallgitter losgelöst, wie das Auftreten lichtelektrischer Leitfähigkeit beweist, welche die Phosphorescenzregung begleitet. Die Rückkehr dieses Elektrons oder auch das Einrücken eines anderen Elektrons in die entstandene Lücke löst die Lichtemission aus: die Zeit, die zwischen Absorptions- und Emissionsprozeß verstreicht,

ist durch die Beweglichkeit der Elektronen im Krystall (nicht aber im Inneren des Atomes) bestimmt und daher im hohen Grade temperaturabhängig: Temperaturerhöhung beschleunigt den Prozeß, ohne dabei im allgemeinen, wenn die Erregung unter gleichen Bedingungen erfolgt, die gesamte ausgestrahlte Energie zu verändern, wie das durch die Zahlen der Tab. 21 belegt wird, die sich auf Zinksulfid (nach LENARDSchen Messungen) beziehen (<sup>114</sup>):

Tabelle 21.

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

Wird dagegen die Temperatur erniedrigt, so wird die aufgespeicherte Energie immer langsamer abgegeben, bei hinreichender Abkühlung evtl. unendlich langsam, so daß trotz vorangehender Erregung kein Nachleuchten mehr wahrnehmbar ist, bis die Temperatur wieder erhöht wird. Diese erstere Grenztemperatur liegt unter Umständen relativ hoch, etwa oberhalb der normalen Lufttemperatur, und auf diese Weise erklärt sich die Erscheinung der „Thermoluminescenz“. Erst bei Erhitzung kann die zu einem früheren Zeitpunkt aufgenommene Lichtenergie wieder in Strahlung umgesetzt werden (<sup>112</sup>).

Sind auf diese Weise die beiden Grenzfälle einander gegenübergestellt, so muß nunmehr eine Zuordnung zu einem von ihnen für solche Prozesse versucht werden, die zunächst nicht in gleicher Weise eindeutig charakterisiert erscheinen. Besondere Schwierigkeiten bereitete es hier vor allem, daß man nach Versuchen von E. WIEDEMANN und G. C. SCHMIDT annehmen zu müssen glaubte, es ließe sich die Fluorescenz von Farbstofflösungen stetig in relativ langdauernde Phosphorescenz überführen: flüssige, etwa wässrige Lösungen, zeigten nur sofort mit der Erregung verschwindende Lichtemission, wurde die Lösung durch Zusatz von Gelatine verfestigt, so war ein deutliches Nachleuchten zu beobachten, dessen Dauer mit zunehmendem Gelatinegehalt bzw. abnehmendem Wassergehalt wuchs, ohne daß dabei in der Wellenlänge des emittierten Lichtes eine Veränderung eingetreten wäre (<sup>187</sup>). Die gleiche Er-

<sup>1</sup> Vgl. Definition der „Lichtsumme“ in § 2 dieses Kapitels.

scheinung trat ein beim Einfrieren alkoholischer Lösungen, beim Erstarren von Lösungen in Zucker, Bernsteinsäure u. a. m. WAWILOW und LEWSCHIN konnten aber zeigen, daß es sich hierbei nicht um eine allmähliche Vergrößerung der mittleren Lebensdauer aller erregten Moleküle handelt (dies wäre doch wohl unter einer „stetigen Überführung der Fluoreszenz in Phosphoreszenz“ zu verstehen), sondern daß in den festen Lösungen zu den nach wie vor momentan abklingenden Prozessen andere mit einer sehr viel größeren Abklingungsperiode hinzukommen, daß also nun neben der Fluoreszenz auch noch Phosphoreszenz auftritt, und sie haben als erste eine klare Unterscheidung zwischen den beiden Begriffen gefordert<sup>(423)</sup>.

Experimentell kommt das darin zum Ausdruck, daß der Hauptanteil der während der Erregung zu beobachtenden Leuchtintensität mit dem Aufhören der Erregung momentan

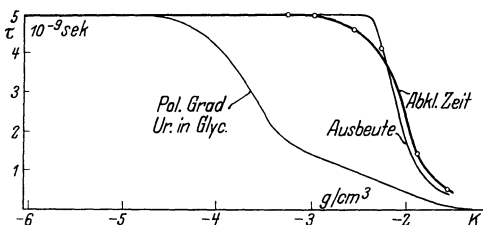


Abb. 43. Einfluß der Konzentration auf die Fluoreszenz von Uraninlösungen.

(d. h.  $\tau < 5 \cdot 10^{-9}$  sec) aussetzt, während der dann noch übrige Anteil an Phosphoreszenzenergie langsam und stetig abklingt. Ihre Resultate wurden von anderer Seite bestätigt und erweitert<sup>(408)</sup>. Die Leuchtdauer flüssiger fluoreszierender Farbstofflösungen ist nur von der Größenordnung  $5 \cdot 10^{-9}$  sec; äußere Bedingungen, die eine Minderung der Leuchthelligkeit verursachen, wie Vermehrung der Konzentration, Temperaturerhöhung, Zusatz störender Moleküle, Ersetzung eines Lösungsmittels durch ein anderes, setzen auch hier gerade wie bei der Fluoreszenz von Gasen gleichzeitig die Leuchtdauer herab (Abb. 43); und dasselbe gilt für den Fluoreszenzanteil der Lichtemission durch feste Farbstofflösung<sup>(404)</sup>. Die Dauer ihrer Phosphoreszenz wird andererseits gerade wie bei den Krystallphosphoren durch Temperaturerniedrigung vergrößert. Im übrigen existiert bei den letzteren ebenfalls in der Regel ein Nebeneinander von „Momentanprozessen“ und „Dauerprozessen“, die LENARD der Koexistenz verschieden gebauter Zentren („Momentan- und Dauerzentren“) zuschreibt. Ob das zutrifft oder nicht vielleicht eher an den gleichen „Zentren“ ver-

schiedenartige Erregungsprozesse möglich sind — solche mit einer vollständigen Abtrennung und solche mit einer bloßen Verschiebung eines Elektrons im Innern des absorbierenden Moleküls — bleibe vorläufig dahingestellt.

Eine ähnliche Unterscheidung, wie sie hier nach dem Vorgang von WAWILOW und LEWSCHIN zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz versucht worden ist, haben unabhängig J. und F. PERRIN vorgeschlagen — nur möchten sie die Grenze an einer anderen Stelle ziehen und als Phosphorescenz nur die Vorgänge bezeichnen, bei denen lichtelektrisches Leitvermögen und starke Temperaturabhängigkeit nachgewiesen ist, wie in erster Linie bei den Lenardphosphoren. Das relativ kurze Nachleuchten der Uransalze, der Platincyanüre, wohl auch der festen Farbstofflösungen, nennen sie „Fluorescenz großer Dauer“ (518, 520, 529) (530). Mir scheint diese Charakterisierung weniger vorteilhaft, hat doch z. B. DEWAR an der bei Zimmertemperatur in der Tat fast zeitlos verlaufenden Luminescenz des Bariumplatin-cyanürs zuerst die Energieaufspeicherung ohne Lichtemission bei Abkühlung mit flüssiger Luft entdeckt, und ist doch auch die Nachleuchtdauer der festen Farbstoffphosphore stark, die der Uranylsalze merklich, wenn schon schwach temperaturabhängig. Wünschenswert wäre natürlich in solchen Fällen die Sicherstellung weiterer Merkmale der Phosphorescenz wie das Auftreten lichtelektrischen Leitvermögens, doch dürften — bis nicht das Gegenteil bewiesen ist — allein schon Abklingungszeiten von der Größenordnung  $10^{-3}$  sec für zu groß gelten müssen, um nur auf die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten im Inneren eines Moleküls zurückgeführt zu werden. Vorläufig muß man wohl zu dem Schluß kommen, daß Flüssigkeiten immer nur Fluorescenz aufweisen, feste Körper dagegen, wenn sie überhaupt photoluminescent sind, stets phosphorescieren, daneben häufig aber auch noch — unter Umständen sogar mit weit größerer Intensität — fluorescieren können.

## § 2. Helligkeit und Abklingen der Phosphorescenz.

Es ist vorteilhaft, als Maß für den Erregungszustand eines phosphorescierenden Körpers nicht die augenblickliche Leuchtintensität zu wählen, die ja von den zufälligen äußeren Bedin-

gungen abhängt und nur die Zahl der gerade in den Normalzustand zurückkehrenden Moleküle angibt, sondern die zu dem Zeitpunkt im Phosphor vorhandene Lichtsumme  $L$ , d. h. die in Calorien anzugebende Gesamtenergie, die noch aufgespeichert ist und im weiteren Verlauf ausgestrahlt werden kann <sup>(114)</sup>: die Leuchtintensität wird dann in jedem Augenblick  $J = -\frac{dL}{dt}$ . 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. Wohl fallen die beiden Größen zusammen, wenn die Leuchtdauer praktisch unendlich kurz ist, also für nur fluoreszierende Substanzen.

Tabelle 22. (CaBi-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							
31	31	41	43	45	41		
124	38	48	48		48		
280			48				

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 praktisch beliebig weiter Grenzen die Lumineszenzhelligkeit proportional der Intensität der Primärstrahlung <sup>(137. 115)</sup>. Dagegen enthalten, wie später weiter ausgeführt werden soll, manche Phosphore nur relativ wenige Moleküle (die LENARDSchen „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 Inten-

sität 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 (Tab. 22). Daraus folgt, wie auch schon BECQUEREL gezeigt hat, umgekehrt, daß für langsam abklingende Phosphore 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<sup>1</sup>.

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 Luminescenzhelligkeit in jedem Augenblick als Funktion der seit Abschluß der Erregung verflissenen 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 Phosphorescenz erregen kann; so besitzt z. B. der Flußspat neben seiner relativ rasch abklingenden sichtbaren Phosphorescenz sehr intensive, langsam abklingende ultraviolette Phosphorescenzbanden,

<sup>1</sup> Die Gesamtheit der LENARDSchen Beobachtungen und theoretischen Überlegungen ist sehr vollständig in den unter (117) angeführten Publikationen zusammengefaßt. Es sei daher im allgemeinen für alle einschlägigen Fragen auf diese verwiesen, in denen man auch vielfache und ausführliche Angaben über die älteren Originalarbeiten der LENARDSchen Schule findet.

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 Ultraviolettmission 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 einige Zeit hin mit guter Annäherung durch die Formel:

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

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

darstellen. Doch genügt sie nie, um mit einer einzigen Konstanten den Gesamtverlauf einer Abklingungskurve wiederzugeben. Selbst für die von ihnen hauptsächlich untersuchten Substanzen von sehr kurzer Nachleuchtdauer (Uransalze, Calcit) müssen NICHOLS und MERITT mehrere aufeinanderfolgende Prozesse annehmen, so daß die ihnen entsprechenden Geraden mit ungleicher Neigung unter scharfen Winkeln aneinanderstoßen (Abb. 44): das bedeutet aber, daß nicht etwa verschiedenartige Vorgänge sich überlagern, sondern daß nach einem gewissen Zeitintervall der eine Vorgang aufhört und ein neuer mit anderen, unter Umständen (wie z. B. in der Abbildung) größerer Abklingungsgeschwindigkeit beginnt. Eine solche Unstetigkeit, die sich übrigens, wenn man  $J$  als Funktion von  $t$  aufträgt, in der Kurve keineswegs ausprägt (vgl.

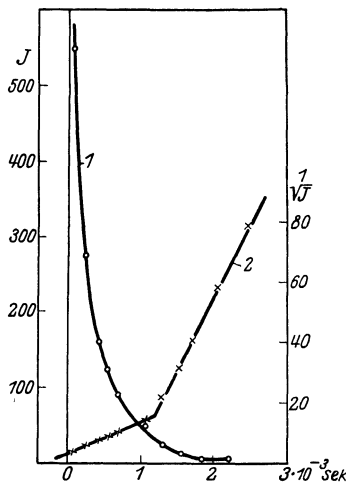


Abb. 44. Abklingung von Uranyl-ammoniumsulfat nach NICHOLS und MERITT.

Kurve 1 in Abb. 44) ist nur sehr schwer zu begründen, ebenso wie die theoretischen Vorstellungen, die überhaupt zur Aufstellung der obigen Gleichungen führen und denen gemäß die Intensität des Leuchtens in jedem Augenblick proportional dem Quadrat der Zahl erregten Moleküle sein soll, sich kaum rechtfertigen lassen dürften. Bei Anwendung auf langsam abklingende Phosphoreszenz versagt die Gleichung vollständig, wenn man nicht die Zahl der unabhängig aufeinanderfolgenden Prozesse, d. h. der einzelnen geradlinigen Kurvenstücke, beliebig vermehren will (144a, 146, 150, 153).

In besserer Übereinstimmung mit dem Experiment scheint die zuerst von E. 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 (91).

In Wahrheit existiert nach LENARD wohl selbst für eine einfache Bande eines Phosphors meist 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 (118). Die auch schon von BECQUEREL gegebene theoretische Voraussetzung ist natürlich, daß für den einzelnen einfach verlaufenden Prozeß die Leuchtintensität in jedem Augenblick der Zahl der noch erregten Moleküle proportional ist:  $J = -\frac{dL}{dt} = -\kappa \cdot \frac{dn}{dt} = \delta \cdot \kappa n^1$ , wo  $\kappa$  die bei jedem Elementarakt ausgestrahlte Energie und  $\frac{1}{\delta} = \tau$  die mittlere Lebensdauer in erregtem Zustand ist. Danach wäre die Gesamtabklingungskurve als eine Superposition zahlreicher  $e$ -Funktionen anzusehen (188). Hieraus folgen auch ohne weiteres die wirklich beobachteten Unterschiede in der Abklingung eines nicht voll erregten Phosphors je nach der Erregungsart: bei kurzdauernder Bestrahlung und relativ großer Primärintensität werden nämlich hauptsächlich die rasch an- und abklingenden Zentren,

<sup>1</sup> Wegen einer Vervollständigung dieser Gleichung vgl. S. 178.



bei länger anhaltender Bestrahlung dagegen erst auch die langsam abklingenden Zentren erregt<sup>1</sup>. Freilich besteht selbst bei voller Erregung des Phosphors noch eine gewisse Verschiedenheit in der

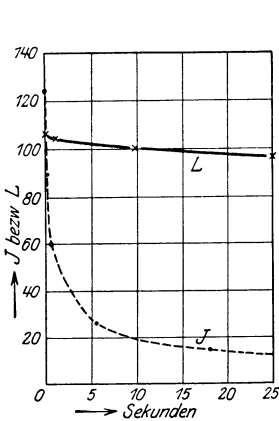


Abb. 45. Abklingung eines CaBi-S-Phosphors nach LENARD.

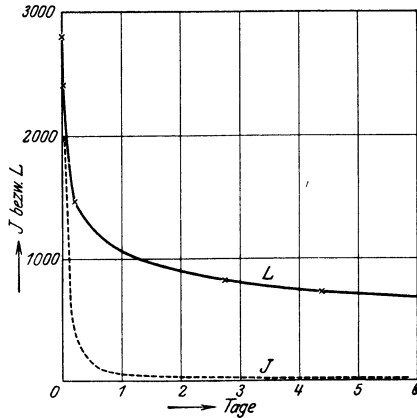


Abb. 46. Abklingung eines CaBiS-Phosphors nach LENARD.

Form der Abklingungskurve, je nachdem ob diese Erregung schnell durch große oder langsamer durch geringere Primärintensität hervorgerufen wurde.

Die Abb. 45 bis 47 veranschaulichen die Abklingung eines typischen, lange nachleuchtenden Körpers, eines CaBi-Phosphors nach LENARD; und zwar gibt Abb. 45 den sehr schnellen Abfall der Leuchtintensität  $J$  im Vergleich mit der sehr wenig sich ändernden Lichtsumme während der ersten

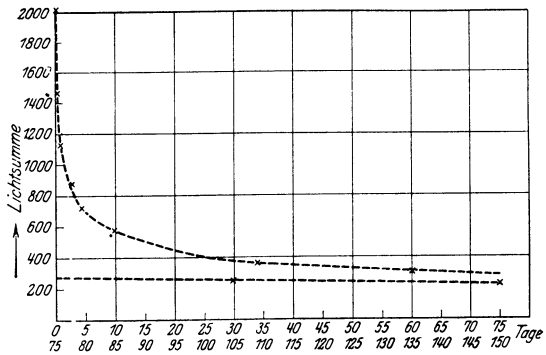


Abb. 47. Abklingung eines CaBiS-Phosphors nach LENARD.

<sup>1</sup> Schon von E. WIEDEMANN an der BALMAINSCHEN Leuchtfarbe beobachtet. Ann. d. Phys. Bd. 37, S. 177. 1889.

Minute, in Abb. 46 sind sowohl  $J$  als die entsprechende jeweils noch vorhandene Lichtsumme  $L$  im Verlaufe von acht Tagen als Funktion der Zeit dargestellt; Abb. 47 endlich gibt — der Übersichtlichkeit halber für  $L$  allein — die Fortsetzung der Kurve Abb. 46 über die lange Periode von 150 Tagen: man sieht, daß hier die Abnahme von  $L$  eine sehr geringe geworden ist, was einer minimalen Leuchtintensität entspricht; doch kann diese natürlich jederzeit durch Beschleunigung der Abklingung, etwa durch Erhitzung, verstärkt werden (<sup>114</sup>).

### § 3. Absorption, Erregung und Ausbeute.

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 der Moleküle 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 „STOKESSchen Regel“. Eine gewisse Verwirrung hat hier jedoch die Einführung der sog. „Erregungsverteilung“ angerichtet, als eines besonderen für die lumineszenzfähigen Körper charakteristischen Begriffes. Die STOKESSche 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.

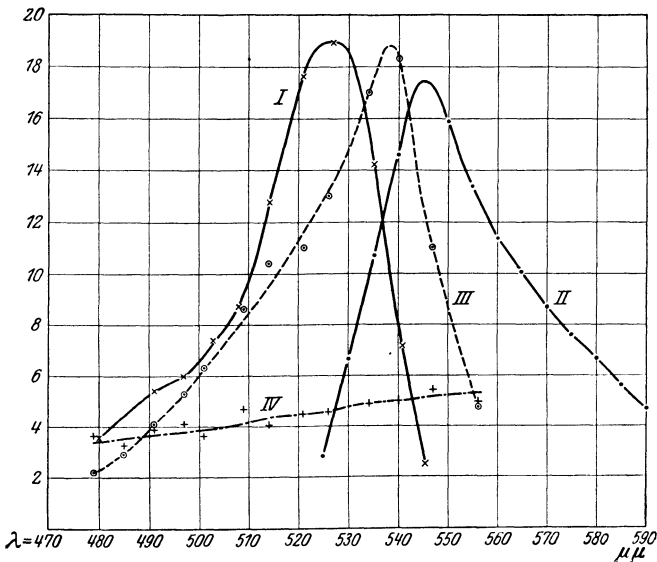


Abb. 48. Eosin in wässriger Lösung.  $\times$  Absorptionsspektrum.  $\odot$  Unkorrigierte Erregungsverteilung bei Erregung mit dem spektral zerlegten Licht einer Nernstlampe.  $+$  Erregungsverteilung, bezogen auf gleiche absorbierte Energie.  $\bullet$  Fluoreszenzspektrum.

Sehr deutlich tritt dies in der Abb. 48 hervor, die den ersten quantitativ ganz durchphotometrierten Fall 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, d. h. also die relative Ausbeute in willkürlichem Maße. Die letzte Kurve zeigt keinerlei selektive Maxima, sie läuft beinahe parallel der Abszissenachse, sogar mit einem schwachen An-

stieg nach den langen Wellen zu (<sup>158, 159</sup>). Diese Ergebnisse von NICHOLS und MERRIT sind von verschiedenen Autoren bestätigt und in zweierlei Richtung erweitert worden: VALENTINER und RÖSSIGER haben gefunden, daß der Nutzeffekt der Fluoreszenzerregung sehr schnell absinkt, wenn die Wellenlängen des Primärlichtes größer werden als die des Maximums der Fluoreszenzkurve: für eine wässrige Fluoresceinlösung (Fluoreszenzmaximum bei 5250 Å) betrug die Ausbeute bei Erregung mit der Hg-Linie 5461 Å nurmehr 10% derjenigen bei Erregung mit der Linie 4360 Å: eine erste

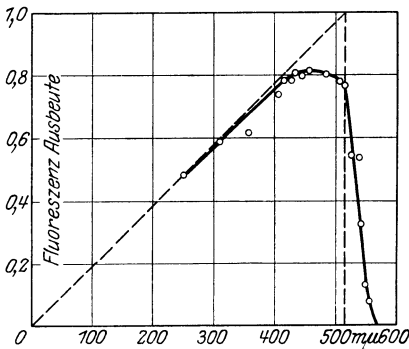


Abb. 49. Fluoreszenzausbeute in einer alkalisch-wässrigen Fluoresceinlösung.  
 —○— beobachtete Kurve.  
 - - - - theoretische Kurve bei genauer Gültigkeit des Quantenäquivalentgesetzes und der STOKES'schen Regel.

Andeutung dieses Abfalls zeigt wohl auch schon der letzte Punkt der Kurve IV auf Abb. 48 (<sup>610, 611</sup>). WAWILOW (<sup>614, 615, 620</sup>) hat dann auch die Untersuchung im Gebiet kürzerer Wellen vervollständigt und dort einen linear mit der Wellenlänge ansteigenden Verlauf des Nutzeffektes festgestellt (Abb. 49). Ein solcher Anstieg ist nach der Quantentheorie zu erwarten, da ja die Anzahl der Quanten bei gleicher absorbierter Energie mit wachsender Wellenlänge größer

wird. Konstanz der Ausbeute wäre nur vorhanden, wenn diese nicht auf gleiche Energiemengen, sondern auf die gleiche Zahl absorbierter Quanten bezogen würde. Andererseits müßte der Nutzeffekt bei der Wellenlänge plötzlich auf Null herabsinken, bei der das absorbierte Energiequant nicht mehr zur Auslösung des Emissionsprozesses ausreicht. Eine gewisse Energiedifferenz kann jedoch noch durch die molekulare Wärmebewegung ausgeglichen werden, allerdings mit desto geringerer Wahrscheinlichkeit, je größer das Defizit ist, und so tritt an Stelle des scharfen Abbrechens der Erregungsverteilung ein stetiger wenn schon ziemlich steiler Abfall — durchaus in Übereinstimmung mit den beobachteten Tatsachen. Besonders muß noch betont werden, daß die Emissionsbande sowohl ihrer Lage als ihrer spektralen Intensitätsverteilung nach, unabhängig von der Wellenlänge des erregenden

Lichtes, immer dieselbe bleibt, wie das auch neuerdings wieder von verschiedenen Autoren für die Fluoreszenz einer wässerigen Fluoresceinlösung bei Variation der erregenden Wellenlängen von 2537 bis 5300 Å bestätigt wurde<sup>1</sup>: es wird also durch Absorption jeder in diesem Gebiet liegenden Lichtart immer der nämliche Emissionsprozeß angeregt (<sup>159. 443. 590</sup>).

Etwas anders liegt die Sache, wenn in einem lumineszenzfähigen Körper nebeneinander verschiedene Molekülarten existieren, die, sei es spektral, sei es in anderer Beziehung, verschiedenartige Lumineszenzbanden emittieren und auch ungleiche Absorptionsbanden besitzen. Dann wird in Wahrheit die Erregungsverteilung für jede einzelne Molekülsorte mit deren besonderem

Tabelle 23. Erregungsmaxima von Phosphoren, bezogen auf gleiche einfallende Energie.

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
BaBi	460	450	420	420

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. LENARD 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.

Das Erregungsgebiet einer derartigen einheitlichen Lumineszenzbande besteht häufig — in der Regel z. B. für das Nachleuchten der LENARDSchen Phosphore — aus einer Anzahl ziemlich schmaler Maxima, den sog. Dauererregungsbanden („*d*-Maxima“);

<sup>1</sup> Im Widerspruch hiermit steht allerdings eine Angabe von KENNARD, derzufolge eine deutliche Abhängigkeit der Intensitätsverteilung in der Fluoresceinmissionsbande von der Wellenlänge des erregenden Lichtes besteht, dergestalt, daß für jeden Teil der Fluoreszenzbande die Kurve des Nutzeffektes eine andere Form annimmt (<sup>456</sup>).

daß diese identisch mit selektiven Absorptionsbanden der Substanz sind, hat zuerst WALTER bewiesen (Tab. 23).

Bezieht man daher die Erregbarkeit auf gleiche absorbierte Energie, so verschwindet wiederum die scheinbare Selektivität und man erhält statt ihrer einen linearen Zusammenhang zwischen dem Nutzeffekt und der Wellenlänge des Primärlichtes, ohne Rücksicht darauf, ob die letztere einem der Absorptionsmaxima angehört oder nicht (Tab. 24) <sup>(581)</sup>. Dabei treten auch geringe Überschreitungen der STOKESSchen Regel auf, d. h., das erregende Licht kann langwelliger sein als ein Teil der Emissionsbande<sup>1</sup> (142, 580).

Tabelle 24. Nutzeffekt  $p$  für verschiedene Sulfidphosphore (auf gleiche absorbierte Energie bezogen).

Name des Phosphors	Mittlere Wellenlänge $\lambda_e$ der Emissionsbanden in $\mu\mu$	Wellenlänge $\lambda_a$ des erregenden Lichtes in $\mu\mu$	$p$ beobachtet	$p$ berechnet <sup>2</sup>
CaBi	440	{ 435 365	0,97 0,82	0,99 0,83
ZnCu	515	{ 435 365	0,84 0,73	0,85 0,71
CaCu	525	{ 435 365	0,76 0,64	0,85 0,70

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei den Uransalzen, beim Rubin usw.

Allgemein gelten also hinsichtlich der STOKESSchen 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

<sup>1</sup> Überraschenderweise gilt das letztere nur für die Phosphoreszenz (Dauerprozeß) nicht aber für die Fluoreszenz (Momentanprozeß) der gleichen Emissionsbande von Lenardphosphoren <sup>(580)</sup>: anscheinend ist im zweiten Fall die Möglichkeit einer Energienachlieferung aus der molekularen Wärmebewegung nicht oder doch nur in sehr viel geringerem Grade vorhanden.

<sup>2</sup> Berechnet unter der Annahme, daß pro absorbiertes Quant der Frequenz  $\nu_a = \frac{1}{\lambda_a}$  ein Quant der Frequenz  $\nu_e = \frac{1}{\lambda_e}$  emittiert wird, nach der Gleichung  $p = \frac{h\nu_e}{h\nu_a} = \frac{\lambda_a}{\lambda_e}$ .

wirken, ist ihre spezifische Wirkungsfähigkeit auf gleiche Quantenzahlen umgerechnet, 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 (bezogen auf gleiche einfallende Energie) sehr schnell abnimmt, wenn man von kürzeren Wellen her zu den Frequenzen der Emissionsbande selbst übergeht.

Was die Absolutwerte der Ausbeute anlangt, so sind sie außerordentlich verschieden, erreichen für einzelne Farbstofflösungen und bestimmte Lenardphosphore nahezu 100%, während sie für andere nur wenige Prozent betragen. Und zwar variiert die Größe des Nutzeffekts nicht nur von Substanz zu Substanz, sondern sie hängt für eine gegebene Substanz, einen bestimmten Farbstoff auch noch von den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Lösungsmittel, Konzentration usw. ab; insbesondere sinkt sie stets mit wachsender Konzentration bis auf Null herab (vgl. Abb. 43, S. 159). Sie kann auch für verschiedene Banden eines Körpers ganz ungleich sein, der Ökonomiekoeffizient des Momentan- und Dauerleuchtens von Lenardphosphoren wird durch äußere Bedingungen verschieden beeinflußt usw. Auf diese Fragen wird in dem folgenden Kapitel weiter eingegangen.

#### § 4. Absorptions- und Emissionsbanden.

Während für die Resonanzstrahlung von Gasen und Dämpfen der Zusammenhang zwischen Absorptions- und Emissionsspektren absolut eindeutig war, liegen die Verhältnisse für die festen und flüssigen lumineszenzfähigen Substanzen weit komplizierter, und zwar müssen auch hier wieder anscheinend zwei Gruppen prinzipiell unterschieden werden, als deren Hauptvertreter die aromatischen Verbindungen und die Lenardphosphore (Krystallphosphore) gelten können. Schon bei den Dämpfen zweiatomiger Moleküle ( $J_2$ ) fielen ja für eine gegebene Temperatur Absorptions- und Fluoreszenzbanden nicht vollkommen zusammen, sondern einerseits schnitten die ersten bei kürzeren Wellen ab, weil im unerreichten Zustande die höheren Kernschwingungsniveaus nicht vorhanden sind und daher die entsprechenden Übergänge mit kleinen Energiesprüngen im Absorptionsprozeß ausfallen, ander-

seits fehlen zumal bei höheren Dampfdrucken bei den zweiten die kurzwelligsten Gruppen wegen starker Reabsorption im Dampfe. Ganz ähnlich ist das Verhalten des Benzols und vieler seiner einfacheren Derivate, deren Spektren im Dampfzustande gleichfalls typische Bandenfolgen aufweisen. Aber auch im flüssigen oder festen Zustande bleiben die Hauptmerkmale dieser Spektren erhalten, allein die feineren Einzelheiten der Struktur werden verwischt: die Fluoreszenzbanden bilden noch immer eine Fortsetzung der Absorptionsbanden, mit denen sie sich im mittleren Teil des Spektralgebietes überlagern. In den einfachsten Fällen, etwa beim Benzol selbst oder beim Anthracen, ist die Auflösung des Bandensystems in Teilbanden dabei noch deutlich vorhanden, in anderen Fällen sind auch diese ineinander geflossen und es bleiben nur breite ziemlich diffuse Banden übrig, in denen erst bei genauer Durchphotometrierung zuweilen ein Rest von Struktur nachzuweisen ist. Das Unschärfwerden der Teilbanden erklärt sich ohne weiteres durch die Störungen infolge der engen Nachbarschaft zwischen den Molekülen, desgleichen die Tatsache, daß nun auch bei Einstrahlung monochromatischen Lichtes, das an irgendeiner Stelle des Absorptionsspektrums absorbiert wird, die ganze Fluoreszenzbande zur Emission gelangt: die Überführung eines monochromatisch erregten Joddampfresonanzspektrums in das komplette Bandenspektrum bei Anwesenheit von Helium bildet ein Analogon.

STARK hat die Hypothese aufgestellt, daß zum mindesten 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. Ob diese Reabsorption verbunden mit dem anderen oben aufgeführten Grunde ausreicht, um die fast vollständige spektrale Trennung der beiden Bandenarten, wie sie z. B. in Abb. 48 hervortritt, zu erklären, muß vorläufig noch dahingestellt bleiben<sup>1</sup>. Jedenfalls aber besteht der Satz zu Recht, daß alle Verbindungen mit stark ausgeprägten Fluoreszenzbanden stets stark selektive Absorptionsbanden besitzen und daß auch noch die Struktur in beiden, soweit sie überhaupt erkennbar ist, die gleichen Charakteristica aufweist.

Ganz das gleiche gilt für die Uranylsalze, deren Fluoreszenz- und Absorptionsspektren durch eine Schärfe der Bandenstruktur ausgezeichnet sind, die der des Benzols nicht nachsteht. In all diesen Fällen wird man also geneigt sein, Absorption und Emission im wesentlichen als Umkehr eines und desselben Prozesses aufzufassen.

Bei den Lenardphosphoren dagegen zeigen zwar in der Regel die Absorptions- bzw. Erregungsspektren, wie schon erwähnt, eine sehr ausgesprochene Selektivität, und wenn mehrere Absorptionsmaxima vorhanden sind, so bestehen zwischen ihren Frequenzen klare zahlenmäßige Beziehungen<sup>2</sup>. Ein Zusammenhang zwischen spektraler Lage und Aussehen dieser Absorptionsbanden und der Emissionsbanden, der über den durch das STOKESSCHE Gesetz bedingten hinausginge, existiert aber nicht. Besonders deutlich wird das dann, wenn das Emissionsspektrum seinerseits aus schmalen linienartigen Banden besteht, wie etwa bei den mit seltenen Erden aktivierten Lenardphosphoren oder noch ausgesprochener beim Rubin: dessen äußerst scharfe Emissionslinien treten nämlich mit gleicher Schärfe auch im Absorptionsspektrum hervor; daneben aber besitzt der Rubin breite verwaschene Absorptionsgebiete, die im Fluoreszenzspektrum keine Rolle spielen, wohl aber als Erregungsbanden für jene scharfen Fluoreszenzlinien dienen. Hier muß also der Emissionsmechanismus etwas prinzipiell anderes sein als eine bloße Umkehrung des Absorptions- (bzw. Erregungs-)vorgangs.

Es ist jedoch nicht möglich, nach diesem Gegensatz im Anregungsprozeß die Grenze zwischen Fluoreszenz und Phosphores-

---

<sup>1</sup> Man könnte etwa noch an eine besondere Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten denken, wie das bei Besprechung der Na-Bandenfluoreszenz (S. 70) erwähnt wurde; vgl. hierzu Fußnote auf S. 206.

<sup>2</sup> Vgl. hierzu S. 286.

zenz zu ziehen<sup>1</sup>. Denn für die Phosphoreszenz fester Farbstofflösungen scheint die gleiche Erregungsverteilung zu besitzen wie ihre Fluoreszenz.

## § 5. Spektrale Lage und Gestalt der Emissionsbanden.

Wie schon im vorangehenden Abschnitt besprochen, weisen die Lumineszenzspektre flüssiger und fester Substanzen aus wohlverständlichen Gründen in der Regel nur mehr oder weniger verwaschene Banden auf; soll das nicht der Fall sein, so muß entweder der Resonator, dem die Lichtemission angehört, besonders gut gegen von außen kommende Störungen geschützt, oder diese müssen selbst (wie das bei Gasen durch Erniedrigung des Dampfdrucks geschieht) auf ein Minimum herabgesetzt sein: bis zu einem gewissen Grade müssen dieselben Voraussetzungen schon erfüllt sein, damit überhaupt in einem kondensierten System Lumineszenz erregt werden kann. Der ersten Bedingung wird am ehesten genügt, wenn Atome der seltenen Erdmetalle oder des Chroms Träger der Lichtemission sind, da in diesen die Leuchtelektronen durch die ihnen eigentümliche Anordnung der äußersten Elektronenschale sehr stark nach außen abgeschirmt sind: als Beispiele mögen die linienähnlichen Lumineszenzbanden der mit seltenen Erden aktivierten Flußspatvarietäten oder des Rubins dienen.

Die ungeordneten Störungen durch benachbarte Moleküle verschwinden mehr und mehr mit sinkender Temperatur und sind überdies in einem Krystallgitter kleiner als in einer amorphen Schmelze. Daher werden bei Abkühlung nicht nur die Banden der oben genannten Substanzen noch sehr viel schmaler, so daß die Breite einzelner Linien des Leukophans oder Rubins bei  $-180^{\circ}$  nurmehr nach hundertstel Ångström mißt, sondern auch die bei  $0^{\circ}$  recht unscharfen Teilbanden des festen Benzols oder der Uranyl-salze lösen sich dann in eine Reihe zahlreicher Einzelbanden auf, die mit den Bandenfolgen der Dampfspektre die größte Ähnlichkeit besitzt und offenbar auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist: nämlich auf die nunmehr vollständige Trennung der einzelnen Kernschwingungsenergieniveaus, die sich vorher infolge der äußeren Störungen überschnitten. Es ist beachtenswert, daß diese

<sup>1</sup> Dies läge wohl ungefähr im Sinne der vorher erwähnten PERRIN-schen Definition.

scharfe Definiertheit der verschiedenen Quantenzustände auch bei tiefen Temperaturen wesentlich durch die im Krystall bestehende Ordnung begünstigt wird: wird das Benzol oder in konzentrierter Phosphorsäure gelöstes Uranylphosphat bis auf  $-180^{\circ}$  als Glas unterkühlt, so ist zwar der Gesamthabitus der Spektren der gleiche, aber die Auflösung in Einzelbanden fehlt. Ein weiterer Zerfall der Einzelbanden in Linien, wie er für die Bandenspektren von Gasen charakteristisch ist, wurde an den Krystallen bislang nicht beobachtet, ist wohl auch bei Übergang zu noch tieferen Temperaturen nicht zu erwarten, da ja die hierfür maßgebende Ursache, die Rotation der Moleküle, nicht gegeben ist; möglicherweise könnte stattdessen, wie EHRENFEST<sup>(387)</sup> bemerkt, durch die zu quantelnden Schwingungen des ganzen Krystallgitters eine neue Art von Feinstruktur in den Banden hervorgerufen werden.

GOLDSTEIN hat als erster festgestellt, daß auch bei den meisten komplizierten aromatischen Verbindungen sich die sonst diffusen Lumineszenzbanden bei den Temperaturen der flüssigen Luft in enge Linien auflösen, und hier geschieht das teilweise sogar bei unterkühlten, etwa alkoholischen Lösungen. Man darf wohl annehmen, daß diese meist ja hochkomplexen Moleküle jedes für sich in bezug auf den eigentlichen Lumineszenzträger bereits dieselbe schützende Rolle spielen, wie das umgebende Atomgitter eines Krystalls für das Fluoreszenzzentrum<sup>(66)</sup>.

In den meisten Farbstofflösungen und Krystallphosphoren bleiben jedoch auch bei tiefen Temperaturen die Emissionsbanden diffus, allenfalls prägt sich nur eine vorhandene Struktur etwas deutlicher aus. Gleichzeitig läßt sich meist eine Verschiebung der Bandenmaxima nach kürzeren Wellen, zuweilen in noch höherem Grade eine Verlagerung des Intensitätsschwerpunkts innerhalb einer Bande mit mehreren Teilmaximis erkennen (Abb. 50 und 51). Besitzt eine Substanz mehrere unabhängige Emissionsbanden, so sind sie auch bezüglich ihrer Temperaturempfindlichkeit unabhängig, und daher wird ihre relative Helligkeit durch die Wahl der Beobachtungstemperatur bestimmt. Bei hohen Temperaturen werden die Lumineszenzbanden fast aller Substanzen verbreitert und verlieren dabei an Intensität — bei  $+300^{\circ}$  zeigt selbst der Rubin nur schwache fast ganz ineinander verfllossene Banden. Für gelöste aromatische Substanzen werden bei wachsender Konzentration parallel mit der abnehmenden Fluoreszenz-

ausbeute die Banden immer diffuser, gleichzeitig verschieben sich die Bandenmaxima nach größeren Wellenlängen.

Der größte Teil der bisher untersuchten Photolumineszenzbanden liegt im sichtbaren Gebiet, doch ist die Zahl der im Ultraviolett gelegenen vermutlich nicht geringer. Dagegen ist ultrarote Photolumineszenz nur in seltenen Fällen gefunden worden, die obere Grenze bildet eine Bande des CaNi-Sulfidphosphors bei etwa  $915 \text{ m } \mu$ ; in Wahrheit mögen auch im noch langwelligeren Teil des

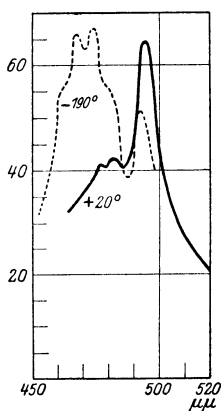


Abb 50. Fluoreszenzbande eines SrBiNa-Phosphors.  
—  $+20^\circ$ . - - - -  $-190^\circ$ .

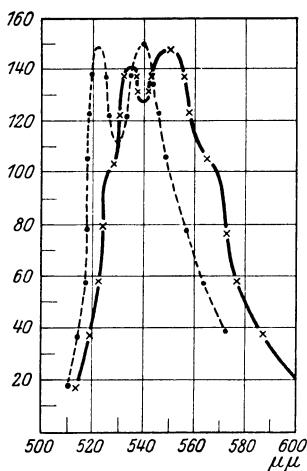


Abb 51. Fluoreszenz von Fluorescein in alkoholischer Lösung.  
×  $+20^\circ$ . ●  $-185^\circ$ .

Spektrums Lumineszenzbanden häufig vorkommen, doch ist ihr Nachweis, sobald sie außerhalb des photographisch zu registrierenden Bereiches liegen, bei den geringen in Betracht kommenden Energien wohl sehr schwierig <sup>(171)</sup>.

## § 6. Absorptionsspektren im erregten Zustande und die sogenannte 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. 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 kaum bemerkbar. Die Zahl der erregten Moleküle ist dann im Verhältnis zur Gesamtzahl so klein, daß sie bei der ja immer nur als Integraleffekt zu beobachtenden Absorption kaum eine Rolle spielt. Immerhin genügte sie doch, um die „stufenweise“ Erregung der Fluoreszenz etwa im Hg-Dampf zu ermöglichen; und sobald durch Überführung in metastabile Zustände die mittleren Lebensdauern der erregten Hg-Atome verlängert wurden, konnten die ihnen zugehörigen Absorptionslinien auch leicht direkt nachgewiesen werden<sup>1</sup>. Eine Andeutung des entsprechenden Effektes, der in einer Intensitätsabnahme der von den unerregten Molekülen herrührenden Absorptionsbanden besteht, konnten WAWILOW und LEWSCHIN an Farbstofflösungen nicht beobachten; bei der äußerst kurzen Nachleuchtdauer dieser Lösungen kann die Wirkung nur durch Verwendung einer Lichtquelle von höchster Momentanintensität und Beobachtung im Moment der Erregung gesteigert werden; die genannten Autoren suchten diese Bedingungen mit Hilfe stark kondensierter Funkenentladungen nach Möglichkeit zu erfüllen. Bei Ersatz der Farbstofflösung durch das ja wesentlich langsamer abklingende Uran-glas erhielten sie ein positives Resultat, das allerdings nur eben an der Grenze der Meßgenauigkeit lag (623). Wenn aber eine Absorptionsbande einer phosphoreszenzfähigen Substanz, wie z. B. die „d-Maxima“ der Lenardphosphore, von einer bestimmten Molekülsorte („Zentrensorte“) 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 vollkommenen identischen Erregungsprozesses die betreffende Absorptionsbande geschwächt werden, evtl. ganz verschwinden. LENARD hat diese Erscheinung wirklich beobachtet und dafür die Bezeichnung „erregende Absorption“ eingeführt (115, 121, 566). In dem erregten Zustande besitzt der Phosphor wiederum bestimmte Absorptionsbanden; daß durch Absorption von Licht in diesen neuen Absorptionsgebieten nicht wie bei der stufenweisen Erregung von

<sup>1</sup> Vgl. S. 116.

Dämpfen ein weiterer „höherer“ Erregungszustand erreicht, sondern im Gegenteil die Rückkehr in den unerregten Normalzustand beschleunigt wird, ist ein neuer Beweis für die prinzipiell andersartige Bedeutung der hier in Betracht kommenden Erregungsprozesse. Die Rückkehr kann dabei entweder unter Lichtemission vor sich gehen („Ausleuchtung“)<sup>1</sup> oder ohne eine solche („Tilgung“) — eine sichere Deutung für den Unterschied zwischen den beiden Vorgängen fehlt noch (<sup>117</sup>). Mit der Wiederherstellung des Normalzustandes verschwinden auch die Banden der „auslöschenden bzw. ausleuchtenden Absorption“. Diese Banden, die sich stets bis ins Ultrarot erstrecken, häufig aber auch bis weit nach kurzen Wellen reichen und sich den Erregungsmaximis überlagern, sind viel weniger selektiv als die letzteren; im allgemeinen fällt Tilgungs- und die Ausleuchtungsverteilung für einen Phosphor spektral nicht zusammen, obwohl auch sie sich immer teilweise überdecken. Es kann also unter Umständen dieselbe Lichtart den unerregten Phosphor erregen, und den erregten ausleuchten oder auslösch. Ausleuchtung und Tilgung werden ausschließlich an Krystallphosphoren, nicht aber z. B. an festen Farbstofflösungen usw. beobachtet.

Unter Berücksichtigung dieser verschiedenen Wirkungen, die, solange ein Phosphor nicht voll erregt ist, von derselben einfallenden Strahlung der Stärke  $J$  gleichzeitig ausgeübt werden können, ist die auf S. 164 aufgestellte Gleichung für den Verlauf des Emissionsprozesses in folgender Weise zu ergänzen:

$$\frac{dL}{dt} = J \left[ \frac{1}{z d} (1 - e^{-z d}) \right] \{ \epsilon (L_D - L) p - \mu L \} - L \cdot \bar{\delta}_T.$$

Dabei ist  $L_D$  die maximale bei voller Erregung sich einstellende Lichtsumme des Phosphors,  $\bar{\tau} = \frac{1}{\delta_T}$  der Mittelwert der Lebensdauer der erregten Zentren bei der Temperatur  $T$ , der allerdings nicht ganz konstant ist, sondern mit wachsendem  $t$  langsam zu-

<sup>1</sup> Ausleuchtung durch Bestrahlung mit langwelligem Licht tritt durch eine momentane Erhöhung der Luminescenzintensität mit darauffolgender Abschwächung in die Erscheinung. Das Phänomen der Auslöschung erwähnt schon GOETHE nach Versuchen von SEEBECK in seiner Farbenlehre LV, § 678; es ist dann von BECQUEREL ausführlich beschrieben worden, während eine „Auslöschung ohne Anfachung“ von DAHMS (Anm. d. Phys., Bd. 13, S. 447. 1904) am Zinksulfid zuerst beobachtet wurde; für diese hat LENARD später den bequemeren Namen „Tilgung“ geprägt.

nimmt;  $\varepsilon$  ist die erregende Absorption,  $p$  der Nutzeffekt der Erregung,  $\mu$  derjenige der Tilgung; endlich mißt  $z$  die totale Absorption für die betreffende Lichtart (d. h. nicht nur die erregende, die auslöschende, sondern auch die in anderen Teilen als den Zentren, im „Füllmaterial“ vor sich gehende) und  $d$  die Schichtdicke, so daß das Glied in der eckigen Klammer die Tatsache berücksichtigt, daß die tiefer gelegenen Schichten nicht von der vollen Intensität  $J$  getroffen werden; für kleine Schichtdicken kann dieses Glied = 1 gesetzt werden. Die Gleichung stellt je nach dem Wert der ja von der Wellenlänge des Primärlichtes und dem Erregungszustand abhängigen Größen  $\varepsilon$ ,  $p$ ,  $\mu$ ,  $L$  alle Beobachtungen über Anklingen und Abklingen einer einheitlichen Bande vollkommen dar. Für  $J = 0$  geht sie in die auf S. 164 angegebene Form über, entsprechend der Abklingung eines erregten Phosphors, nach Abbruch der Primärbestrahlung.

Der veränderte Zustand der erregten Phosphore ist in manchen Fällen — bei lange nachleuchtenden Präparaten — außer durch das Auftreten neuer Absorptionsbanden auch durch eine Veränderung der magnetischen Suszeptibilität (Vermehrung des Paramagnetismus) und — bisher allerdings nur am mit Cu aktivierten ZnS beobachtet — durch eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante charakterisiert (72, 143, 311, 437, 438, 570, 626).

Es ergibt sich nun ohne weiteres, daß die Suche nach der sog. „Fluoreszenzabsorption“ erfolglos bleiben mußte. Eine irrthümliche 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 vorhanden 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 den vorher besprochenen besonderen Umständen.

Über die tatsächliche Existenz einer Fluoreszenzabsorption hat längere Zeit eine ziemlich lebhaftete Kontroverse bestanden, bis schließlich alle im positiven Sinne gedeuteten Resultate als durch Versuchsfehler vorgetäuscht nachgewiesen worden sind (<sup>82, 92, 160, 256</sup>). Den schärfsten direkten Beweis für ihr Nichtvorhandensein hat J. BECQUEREL erbracht, indem er zeigte, daß der Brechungs-exponent 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>).

## § 7. Photoeffekt, lichtelektrische Leitung und Ionisation.

Auf einen möglichen inneren Zusammenhang zwischen lichtelektrischer Empfindlichkeit und Photolumineszenzfähigkeit haben zuerst ELSTER und GEITEL hingewiesen: sie fanden, daß sowohl fluoreszierende natürliche Mineralien (Flußspat) als manche künstliche Phosphore (BALMAINSche Leuchtfarbe) in relativ hohem Grade photoelektrisch erregbar sind. LENARD hat diese Beobachtung auf seine Phosphore ausgedehnt, er hat zunächst gefunden, daß für diese die meist in Sichtbarem liegende Erregungsgrenze des äußeren lichtelektrischen Effektes<sup>1</sup> mit derjenigen der Phosphoreszenz zusammenfällt, und hat darauf eine vollständig lichtelektrische Theorie der Phosphoreszenz aufgebaut (<sup>121</sup>)<sup>2</sup>. Später ist es dann GÖGGEL, einem Schüler LENARDS, auch gelungen, für zwei

<sup>1</sup> Unter lichtelektrischem Effekt schlechthin wird in der Regel die durch Bestrahlung hervorgerufene Ablösung von Elektronen aus einer festen oder flüssigen Oberfläche verstanden, die in den angrenzenden Gasraum bzw. ins Vakuum austretend einem dort bestehenden Spannungsgefälle folgen und so als „lichtelektrischer Strom“ nachgewiesen werden können. Als „äußerer“ lichtelektrischer Effekt wird dies Phänomen dann charakterisiert, wenn man es von dem „inneren“ lichtelektrischen Effekt, der sog. „lichtelektrischen Leitung“, unterscheiden will, die rein phänomenologisch als das Auftreten eines elektrischen Leitvermögens in einem Isolator unter der Wirkung der Belichtung erscheint.

<sup>2</sup> Daraus, daß er einerseits die Selektivität der Phosphoreszenzerregungsverteilung für die Erdalkalisulfidphosphore aufgefunden hat und andererseits die Erregung der Phosphoreszenz als durch einen lichtelektrischen Effekt verursacht erklärte, leitet LENARD seine Prioritätsansprüche für die Entdeckung des selektiven Photoeffektes her, der übrigens auch rein zeitlich in einem Fall (KNa-Legierung) schon vorher von ELSTER und GEITEL wirklich beobachtet worden war.



Phosphore verschiedener Zusammensetzung in der Erregungsverteilung der lichtelektrischen Wirkung selektive Maxima nachzuweisen, die spektral mit den Maximis in den Kurven der Phosphoreszenzerregung koinzidieren (vgl. Abb. 52<sup>(293)</sup>). Nach der LENARDSchen Theorie besteht die primäre Wirkung der Lichtabsorption in einem Phosphoreszenzzentrum stets in der vollständigen Abspaltung eines Elektrons von einem Atom; dies Elektron wird von einem anderen Atom des gleichen Zentrums abgefangen und festgehalten und kehrt erst nach längerer Zeit, wenn die äußeren Bedingungen dies be-

günstigen, an seinen ursprünglichen Ort zurück: die dabei wieder frei werdende Energie wird auf ein anderes Elektron übertragen und von diesem als Phosphoreszenzstrahlung emittiert. Da LENARD, um bestimmte Beobachtungsergebnisse zu erklären, den ganzen Vorgang im Inneren eines Zentrenmoleküls sich abspielen

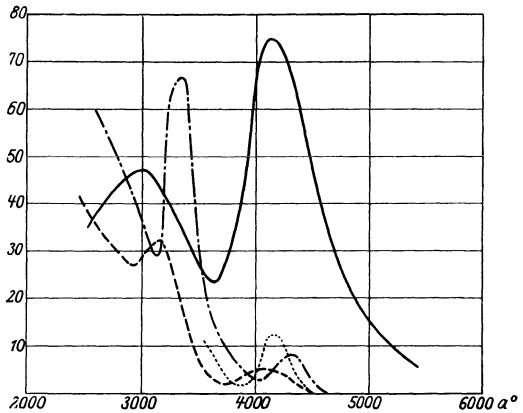


Abb. 52. - - - - Erregungsverteilung der Phosphoreszenz (LENARD), - · - · - des äußeren Photoeffekts (GÖPEL),        des lichtelektrischen Leitvermögens (GUDDEN und POHL), ······· Absorptionsverteilung (WALTER).

lassen muß, sieht man zunächst nicht wohl ein, wie die Phosphoreszenzerregung von einem äußeren lichtelektrischen Effekt begleitet sein soll; man müßte denn annehmen, daß bei einzelnen der Oberfläche naheliegenden Zentrenmolekülen auf das Elektron durch das Licht so große kinetische Energie übertragen wird, daß es sich ganz losreißen kann; diese Zentren würden aber dann gerade für die Lichtemission nicht mehr in Betracht kommen, und keinesfalls kann, wie das in einer Berechnung LENARDS geschehen ist, die Zahl der lichtelektrisch gemessenen Elektronen als ein Maß für die Zahl der erregten Zentrenmoleküle angesehen werden. Auch ist das Verhältnis der Intensität des äußeren Photoeffektes und der Phosphoreszenzhelligkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Bedingungen wie Alterung des

Phosphors oder Metallkonzentration durchaus nicht konstant, was sich leicht erklärt, da ja für die beim Austritt der Elektronen aus der Oberfläche zu leistende Arbeit noch Umstände wie Gasbeladung u. dgl. maßgebend sein können, die für die Lumineszenz-emission keinerlei Rolle spielen (447, 373). Einen inneren lichtelektrischen Effekt dagegen, also eine Fortführung der Elektronen, die durch das phosphoreszenzerregende Licht abgespalten werden, unter der Wirkung eines von außen angelegten elektrischen Feldes durch das Innere des Phosphors hindurch glaubte LENARD nicht feststellen zu können<sup>1</sup>.

Nach einem derartigen Effekt suchend, sind GUDDEN und POHL zu dem Ergebnis gelangt, daß die Loslösung von Elektronen aus ihrer Ruhelage als primäre Wirkung der Lichtabsorption in einer sehr großen Zahl von Krystallen durch das Auftreten lichtelektrischer Leitungsströme nachgewiesen werden kann; daß aber nur in besonderen Fällen, eben bei den typischen Phosphoren, die Rückbildung des ursprünglichen Normalzustandes von einer Lichtemission begleitet ist. Der größte Teil der von GUDDEN und POHL durchgeführten quantitativen Untersuchungen bezieht sich auf das einfachere Problem, auf die lichtelektrische Leitung in reinen und also nicht phosphoreszenzfähigen Krystallen. Da jedoch, wie gezeigt werden konnte, die Verhältnisse bei den durch Aktivierung in Phosphore verwandelten Substanzen im wesentlichen nicht anders liegen, lassen sich mit einigen Modifikationen die an jenen gewonnenen Resultate auf diese übertragen, wie das auch von GUDDEN und POHL und ihren Mitarbeitern wiederholt betont worden ist<sup>2</sup>. Nach GUDDEN und POHL besitzen alle Krystalle licht-

<sup>1</sup> LENARD, P.: Heidelberger Ber. (A) 8. Abh. 1918, S. 80: Eine durch Licht in Erdalkaliphosphoren hervorgerufene Leitfähigkeit („aktinodielektrische Wirkung“) wird dort ausdrücklich als nicht mit der Phosphoreszenzerregung (möglicherweise der Tilgung) zusammenhängend bezeichnet und als eine Wanderung von Ionen (nicht Elektronen) gedeutet.

<sup>2</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Die Berechtigung dieser Schlußweise erfährt eine sehr starke Stütze dadurch, daß in allerneuester Zeit im POHLschen Laboratorium Erdalkalihalogenidphosphore dargestellt wurden, die durch Fremdmetalle aktiviert, alle typischen Eigenschaften der LENARDSchen Phosphore zu besitzen scheinen, dabei aber aus großen einheitlichen Krystallen bestehen. Zu der vorläufigen Mitteilung von POHL und RUPP (<sup>534</sup>) sind inzwischen noch zwei Veröffentlichungen von R. HILSCH (Zeitschr. f. Phys. Bd. 44, S. 421 u. 860. 1927) und eine von A. SMAKULA (Zeitschr. f. Phys. Bd. 45, S. 1. 1927) hinzugekommen.

elektrisches Leitvermögen, die im kurzwelligem Spektralgebiet durch hohe Lichtabsorption ausgezeichnet sind und deren optischer Brechungskoeffizient in dem an das Absorptionsgebiet noch größeren Wellenlängen zu sich anschließenden Teil des Spektrums Werte größer als 2 annimmt; in diesem Teil des Spektrums, in dem die Lichtabsorption schnell von Violett gegen Rot abnimmt, findet die Erregung des lichtelektrischen Leitvermögens statt. In einer zweiten Gruppe der lichtelektrisch leitenden Krystalle dagegen, deren Atomgitter durch Einlagerung „gitterfremder Atome“, stellenweise gestört sind, ist eben durch diese Störungen das Hervortreten besonderer relativ schmaler selektiver Absorptionsbanden verursacht, und gerade das in diesen Banden absorbierte Licht ist für den inneren Photoeffekt

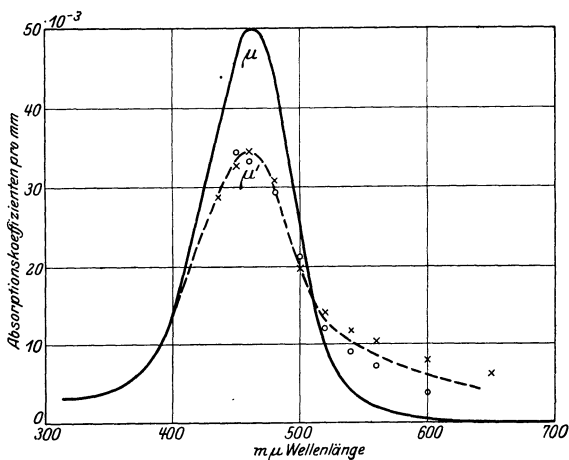


Abb. 53. Absorptionsspektrum des unerregten und des erregten verfarbten NaCl.

wirksam; dabei können die aktivierten Krystalle entweder schon ohne Verunreinigung lichtelektrisches Leitvermögen besitzen (reines Zinksulfid gegenüber den Zinksulfidphosphoren); dann ist das Verhalten des Phosphors gegenüber dem des reinen Krystalls in erster Linie durch das Auftreten der selektiven Banden ausgezeichnet, die sich der kontinuierlichen, nach dem Violett zu ansteigenden Absorption des Grundmaterials überlagern; oder der Krystall erhält überhaupt erst wie im Falle des NaCl durch die Störungen des normalen Gitters die Fähigkeit, unter der Wirkung des Lichtes Elektronen in seinem Inneren freizumachen. Die Erregungsverteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit ist für einen Lenardphosphor in Abb. 52 mit eingetragen, für NaCl-Phosphore bringt die Abb. 53 ein Beispiel (73, 75, 76, 295, 420, 421, 222).

Die vom Lichte ausgelösten Elektronen können in den reinen Krystallen einem von außen angelegten Felde folgend das ganze Atomgitter frei durchlaufen, ihre Zahl, die unter diesen Umständen direkt galvanometrisch gemessen werden kann, ist, solange die Intensitäten niedriggehalten werden, im absoluten Maßsystem gleich der Zahl der absorbierten Lichtquanten, d. h. auf gleiche absorbierte Energie bezogen, steigt die Ausbeute linear mit der Wellenlänge des erregenden Lichtes. In durch Fremdatome gestörten Gittern dagegen werden die primär befreiten Atome unterwegs abgefangen, sie durchlaufen nicht den ganzen Weg bis zur Anode, und somit wird auch nicht ihre volle Zahl durch das Galvanometer gemessen; dagegen bleibt die lineare Beziehung zwischen der lichtelektrischen Stromstärke und der Wellenlänge des erregenden Lichtes, die Proportionalität zwischen der Zahl der absorbierten Quanten und der Zahl der abgespaltenen Elektronen erhalten. Auf den Parallelismus zwischen diesen Beobachtungen über lichtelektrische Leitung in Krystallen und den Erscheinungen der Lichtémission durch Phosphore wird im Kapitel IX verschiedentlich zurückzukommen sein. Daß es sich dabei um mehr als einen ungefähren Parallelismus, um eine wirklich engste Verknüpfung der beiden Phänomene handelt, die in Wahrheit nur zwei Erscheinungsformen des nämlichen Prozesses darstellen, folgt aus quantitativen Messungen von RUPP, denen zufolge die bei Ausleuchtung eines erregten Phosphors durch Erhitzung ausgestrahlte Lichtsumme streng proportional ist der dabei transportierten Elektrizitätsmenge, die galvanometrisch gemessen wurde; der Proportionalitätsfaktor ist, wenn man die Lichtsumme in Quanten, die Elektrizitätsmenge in Elektronen mißt, von der Größenordnung 1 (<sup>565</sup>).

Nach Aussetzen der Primärbelichtung bleibt der Krystall in verändertem Zustand zurück, infolge der lokalen Abwanderung von Elektronen sind in seinem Innern positive Raumladungen aufgebaut worden, die in den reinen Krystallen auch durch Sondenmessungen nachzuweisen sind; in den durch Fremdatome gestörten Gittern werden diese Raumladungen dagegen elektrisch nicht wahrnehmbar, weil jedes positiv geladene Element durch die Ladung eines in seiner Nähe haften gebliebenen Elektrons in seiner elektrostatischen Wirkung nach außen kompensiert wird — es tritt nur eine Art lokaler Polarisierung

ein<sup>1</sup>. Dieser „erregte“ Zustand kann sich unter Umständen — am Diamanten oder auch am verfärbten Steinsalz bei Zimmertemperatur z. B. — sehr lange halten; er ist äußerlich durch eine Veränderung des Absorptionsspektrums kenntlich, das sich bei den reinen Krystallen ebenso wie bei den Phosphoren nun weiter nach Rot hin ausdehnt, während bei den letzteren überdies die Maxima der selektiven Absorption wesentlich an Intensität verlieren (Abb. 53). Diese veränderten Absorptionsfrequenzen werden den durch die Elektronenabwanderung bzw. -anlagerung veränderten Gitterpartien zugeschrieben. Erhöht man bei dauernd angelegtem äußeren Feld im Dunkeln die Temperatur des erregten Krystalls, so tritt ein nochmaliger elektrischer Strom auf, der im ganzen genau dieselbe Elektrizitätsmenge, die vorher während der erregenden Bestrahlung das Galvanometer durchflossen hatte, transportiert; die gleiche Wirkung läßt sich erzielen durch Bestrahlung mit langwelligem Licht, dessen Wellenlänge den charakteristischen Absorptionsfrequenzen des erregten Krystalls entsprechen (Abb. 54). Nach Schluß dieses Prozesses ist der Krystall wieder in seinem unerregten, nichtleitenden Zustand, die Raumladungen sind „abgebaut“, und auch die optische Absorptionskurve hat ihre normale Gestalt wieder angenommen. Der „Abbau“ besteht in einem Nachwandern von Elektronen unter der Wirkung

<sup>1</sup> Die obige Darstellung folgt der Auffassung von GUDDEN und POHL, die — abgesehen von der Annahme über die komplexen Zentrenmoleküle, an deren Stelle das gestörte Krystallgitter tritt — sich weitgehend mit der LENARDSchen Phosphoreszenztheorie in Übereinstimmung bringen läßt. Es muß aber betont werden, daß eine wesentlich andere Auffassung dieser Vorgänge möglich ist, der vielleicht in mancher Hinsicht der Vorzug zu geben wäre. Danach bleiben auch in den „Phosphoren“ die Elektronen nicht an benachbarten Atomen hängen, sondern sie folgen den äußeren Feldkräften durch das ganze Gitter hindurch, genau wie in reinen Krystallen, nur mit sehr viel kleinerer „Beweglichkeit“, d. h. ihre wahre Bewegung ist eine Art von Diffusionsvorgang, dem nur die der Feldrichtung folgende einseitige Komponente überlagert ist. Diese z. B. von JOFFE sowie von SCHLEEDE vertretene Vorstellung ergibt die für das lichtelektrische Leitvermögen verfärbten NaCl wirklich beobachtete strenge Gültigkeit des OHMSchen Gesetzes als notwendige Folge, während sie aus der GUDDEN und POHLSchen Annahme nur sehr gezwungen hergeleitet werden kann; in dem oben zitierten Aufsatz macht A. SCHLEEDE den Versuch, mit Hilfe der Hypothese über die freie Diffusionsbewegung der Elektronen in Phosphoren die Phosphoreszenzerscheinungen zu deuten, worauf im weiteren noch zurückgekommen werden soll.

der Wärmebewegung oder der langwelligen Belichtung, die, in der Richtung von der Anode herkommend, die durch den ersten Strom entstandenen Lücken wieder auffüllen; er geht desto schneller vor sich, je höher die Temperatur bzw. je intensiver die langwellige Bestrahlung ist<sup>1</sup>. Wird die Primärerregung bei Temperaturen vorgenommen, bei denen (nach vorangegangener Erregung) im Dunkeln ein Abbau stattfindet, so tritt ein solcher nun im geringeren oder größeren Maße als sofortige Begleiterscheinung des „Aufbaues“ zutage, allerdings nicht trägheitslos wie dieser; der während der konstant gehaltenen Bestrahlung fließende Strom wächst

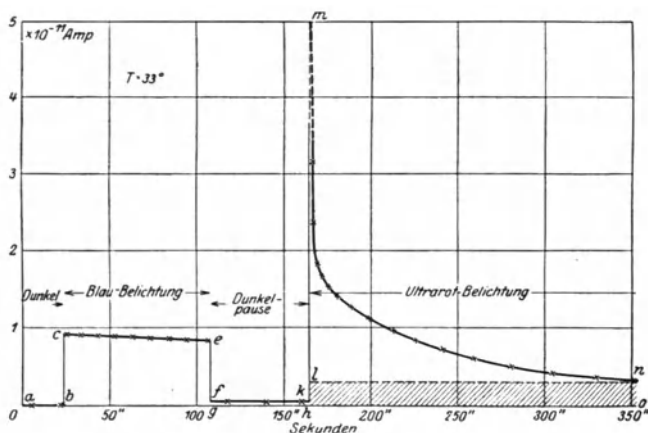


Abb. 54. Aufbauender und abbauender lichtelektrischer Strom in verfarbtem NaCl bei 33°.

daher mit der Zeit bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes an, während andererseits nach Aussetzen der Erregung nur mehr ein entsprechend geringer Teil des „abbauenden Stromes“ zur Beobachtung gelangt (Abb. 55). Ist die Temperatur hinreichend hoch, so entsteht im Krystall überhaupt kein erregter Zustand mehr, weil jedes abwandernde Elektron sofort durch ein nachwanderndes Elektron ersetzt wird. Intensive langwellige Bestrahlung wirkt auch hier wieder wie Erwärmung. Tatsächlich

<sup>1</sup> GUDDEN und POHL haben ihre Ansicht über die „abbauende“ Wirkung langwelliger Bestrahlung, die der Ausleuchtung der Phosphoreszenz entspricht, in letzter Zeit modifiziert, doch möchte ich ihre neue Auffassung trotz mancher großen Vorzüge noch nicht zur Deutung der Phosphoreszenzerscheinungen heranziehen. (Zeitschr. f. Phys. Bd. 37, S. 881. 1926.)

überschneidet sich das typische Absorptionsgebiet des erregten Krystalls wohl stets mit dem Absorptionsgebiet des unerregten, und infolgedessen gibt es auch stets ein Wellenlängenintervall, innerhalb dessen ein gleichzeitiges Vorkommen beider Effekte nicht zu vermeiden ist: die gleiche Strahlung, die im unerregten Krystall aufbauend wirkt, wirkt im erregten Krystall abbauend. Will man also die erste Wirkung und die für sie geltenden Gesetzmäßigkeiten rein beobachten, so muß zur Erregung Licht von entsprechend kleiner Wellenlänge verwandt werden. Die mitgeteilten Abbildungen beziehen sich auf verfärbtes NaCl, weil man an den

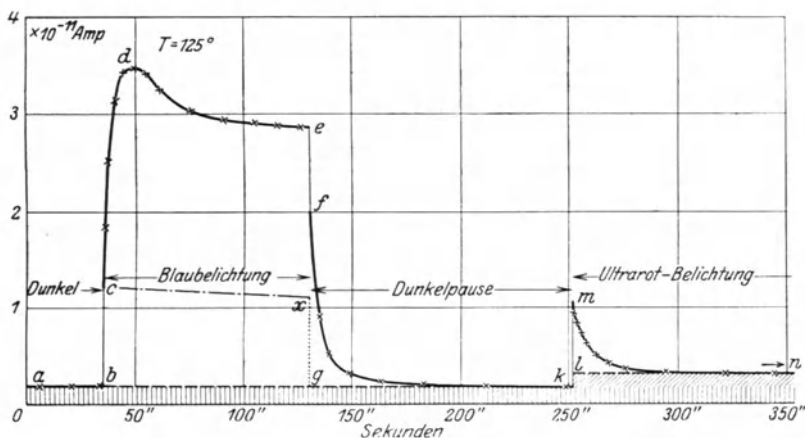


Abb. 55. Aufbauender und abbauender lichtelektrischer Strom in verfärbtem NaCl bei 125°.

gut ausgebildeten einheitlichen Krystallen, die man von diesem Material besitzt, am besten quantitative Messungen ausführen kann; doch haben GUDDEN und POHL qualitativ durchaus analoge Beobachtungen an den mikrokrystallinen Pulvern typischer Lenardphosphore, etwa eines ZnCu-Sulfidphosphors, anstellen können (420).

Schließlich ist die Wirkung des erregenden Lichtes in Abwesenheit eines elektrischen Feldes zu besprechen, was ja dem bei Phosphorescenzerregung in der Regel vorkommenden Fall entspricht. Hier verhalten sich die beiden Gruppen der lichtelektrisch leitenden Krystalle wesentlich verschieden: in den reinen Krystallen werden zwar auch ohne äußeres Feld Elektronen durch das Licht frei gemacht, diese werden aber infolge ihrer großen Beweglich-

keit, und da sie nur relativ geringe Eigengeschwindigkeit besitzen, durch die im Krystall entstehenden lokalen Felder alsbald wieder zurückgeholt, es bildet sich kein merklicher Erregungszustand aus, der nachträglich durch Erwärmung unter Anlegung eines äußeren Feldes rückgängig gemacht werden könnte. Im gestörten Gitter dagegen bleiben die durch das Licht losgelösten Elektronen in der Nachbarschaft haften, sie werden selbst durch relativ kräftige äußere elektrische Felder aus dieser neuen Gleichgewichtslage (bei tiefer Temperatur bzw. im Dunkeln) nicht losgerissen. Legt man daher an einen solchen Krystall nach feldfreier Erregung ein äußeres Feld an und erwärmt ihn dann oder bestrahlt ihn mit langwelligem Licht, so erhält man einen „abbauenden“ elektrischen Strom von derselben Intensität und Dauer, wie wenn die Erregung unter Anlegung eines äußeren Feldes stattgefunden hätte. Da aber in dem jetzt betrachteten Prozeß bei der Erregung sicher keinerlei Vorzugsrichtung vorhanden war, während beim Abbau sich alle Elektronen in der gleichen durch das Feld vorgeschriebenen Richtung bewegen, so folgt daraus eindeutig, daß im allgemeinen nicht jedes Elektron zu seinem ursprünglichen Atom zurückkehrt, sondern daß jedes beliebige andere zur Verfügung stehende Elektron seine Stelle einnehmen kann.

Auch für fluoreszierende Farbstofflösungen hat vor allem J. STARK versucht, 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 (<sup>211</sup>). Doch ist nicht zu vergessen, daß diese festen Substanzen meist

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



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; schließlich ist es durch nichts erwiesen, daß die Abtrennung eines Elektrons von einem Molekül im kristallinen und im gelösten Zustand unter gleichen Bedingungen erfolgt. Auch ein „innerer“ Photoeffekt, d. h. eine Ionisierung fluorescierender flüssiger Lösungen bei Bestrahlung mit fluorescenzerregendem Licht kann im allgemeinen mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden; dahin zielende Versuche von GOLDMANN an alkoholischen Eosinlösungen ergaben ein negatives Resultat bei einer Genauigkeit von unter 0,01 % (65). 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 von aromatischen 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 lebhaft 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.

Im festen Anthracen dagegen, das durch Licht des violetten und langwelligen ultravioletten Spektralgebietes zur Phosphorescenz angeregt wird, konnte VOLMER unter Einwirkung der gleichen Strahlen das Auftreten lichtelektrischen Leitvermögens nachweisen, während ein äußerer Photoeffekt auch hier nur durch kurzwelliges Ultraviolett ( $\lambda < 220 \mu\mu$ ) ausgelöst wird (242, 210, 174).

Mit den zuletzt besprochenen Problemen hängt bis zu einem gewissen Grade die andere Frage zusammen, ob die Fluoreszenz-

fähigkeit einer Lösung wächst, wenn durch irgendwelche Mittel ihre Ionisation bzw. Dissoziation vermehrt wird. Auch diese Frage, die lange umstritten war, dürfte entschieden zu verneinen sein. Selbst BUCKINGHAM, der in erster Linie die Hypothese von der Parallelität zwischen Fluoreszenzhelligkeit 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

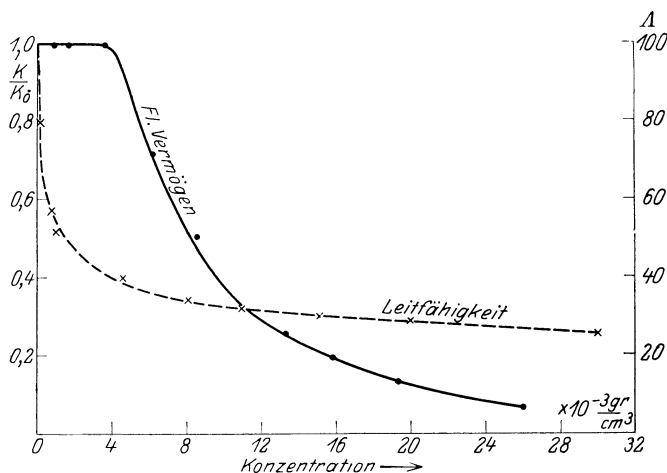


Abb. 56. Spezifisches Fluoreszenzvermögen und elektrisches Leitvermögen von Fluorescein in Methylalkohol als Funktion der Konzentration.

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. WAWILOW hat für eine Lösung von Fluorescein in Methylalkohol gezeigt, daß Fluoreszenzvermögen und elektrisches Äquivalentleitvermögen durchaus nicht parallel mit steigender Konzentration abnehmen (Abb. 56). Und selbst in gar nicht dissozzierenden Lösungsmitteln, wie Chloroform und Benzol, zeigen

Chinin und seine Salze Fluorescenz, deren Intensität gerade wie in wässriger Lösung mit wachsender Verdünnung zunimmt, hier aber sicher nicht wegen der gleichzeitig steigenden Dissoziation (325. 309). Analog scheint sich auch in festen Lösungen, z. B. in Gläsern, die Fluorescenzhelligkeit mit der Ionisation bzw. der Leitfähigkeit in keiner Weise parallel zu ändern.

## § 8. Photochemische Theorien.

Noch vor der Ausbildung der lichtelektrischen Erklärung und dann weiterhin auch noch in Konkurrenz mit ihr bestand die photochemische Theorie der Fluorescenz, 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 bis 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 luminescenzeregender Strahlung chemisch verändert werden. So wird, um nur einige Fälle zu erwähnen, das stark leuchtende grünliche Bariumplatincyanur durch Röntgenstrahlen teilweise in die gelbliche, nur wenig fluorescenzfähige Krystallform übergeführt (sog. „Ermüdung“ von Leuchtschirmen). Das goldgelbe Diphenylokstateten ( $C_{20}H_{18}$ ) wird durch kurzwelliges Licht zu lebhafter grüner Fluorescenz erregt und geht gleichzeitig langsam in die isomere weiße Modifikation über; diese fluoresciert unter der Einwirkung der gleichen Strahlen intensiv blau, ohne sich weiter zu verwandeln oder sich zurückzubilden (223). 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 Luminescenzemission 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>(338)</sup> oder für Zinksulfid <sup>(302)</sup>: in beiden Fällen liegt das Optimum der chemischen Wirkung, die durch Verfärbung unter gleichzeitiger Vernichtung der Luminescenzfähigkeit sich bemerkbar macht, bei wesentlich kürzeren Wellenlängen als dasjenige der Lichterregung.

Für flüssige oder auch gelatinöse Lösungen von Farbstoffen dagegen glaubte PERRIN nachgewiesen zu haben, daß beide Effekte wirklich genau parallel verlaufen, und er begründete darauf neuerdings eine photochemische Theorie der Fluorescenz im oben angedeuteten Sinne, der er — sie auf alle chemischen Reaktionen ausdehnend — eine noch sehr viel allgemeinere Bedeutung verlieh <sup>(175, 176)</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>(341)</sup> oder daß bei Zusatz von Alkali eventuell ganz andere Verwandlungsprodukte entstehen als ohne eine solche Zumischung, ohne daß hierdurch die Fluorescenzfähigkeit der Lösung merklich verändert würde. Auch geht für verschiedene Lösungen das Tempo der Umwandlung durchaus nicht konform mit der Intensität der Fluorescenz; insbesondere besitzen beide Prozesse ungleiche Temperaturkoeffizienten: bei Abkühlung auf  $-180^{\circ}$  tritt die chemische Zersetzung ganz zurück, während die Leuchtfähigkeit nicht abnimmt <sup>(314)</sup>. Diese letzte Tatsache ist in besonders lehrreicher Weise an einem anderen Beispiel, an der Umwandlung einer anorganischen Verbindung zu beobachten: Silicalhydroxyd (Silicon) kann einerseits durch Oxydationsmittel in Leucon übergeführt werden, wobei eine kräftige „Chemiluminescenz“ auftritt. Andererseits kann es durch Licht zu einer Fluorescenz erregt werden, die spektral mit der Chemiluminescenz 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>(300)</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 Fluorescenz 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 Fluorescenz 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 BOHRschen Theorie so gedeutet worden <sup>(242)</sup>.

Es ist natürlich möglich, daß bei einem exotherm verlaufenden chemischen Prozeß die freiwerdende chemische Energie letzten Endes ganz oder teilweise in Strahlung umgesetzt wird; aber auch in diesem Fall brauchen es nicht die an der Reaktion direkt beteiligten Moleküle zu sein, denen die Lichtemission zuzuschreiben ist, sondern die von diesen abgegebene Energie kann dazu dienen, um andere Moleküle anzuregen; dieses Phänomen tritt sehr deutlich zutage, wenn bei der oben beschriebenen Oxydation des Silicons auf dessen Oberfläche Farbstoffe wie Eosin oder Rhodamin adsorbiert sind: dann treten während des Oxydationsprozesses deutlich die Fluorescenzbanden der Farbstoffe in Emission auf. Ein Teil der Lichtemission des Silicons selbst mag auf die nämliche Weise wohl erregt werden. Wird die Oxydation des Silicons durch Belichtung eingeleitet, so liegt hier ein typischer Fall von Photochemiluminescenz vor, der trotz größerer Kompliziertheit eine unverkennbare Analogie mit der sensibilisierten Fluorescenz von Dämpfen besitzt <sup>(452)</sup>.

Die von PERRIN untersuchten Farbstofflösungen können unter dauernder Fluorescenz einer Bestrahlung von mäßiger Intensität über sehr lange Zeiträume hin ausgesetzt werden, ohne sich merklich zu verändern. Was die PERRINSchen Versuche gegenüber den gewöhnlichen experimentellen Bedingungen auszeichnete, war die außerordentlich hohe Lichtkonzentration, mit der er arbeitete. In der Tat ist, während die Fluorescenzintensität innerhalb weitester Grenzen der Energie des erregenden Lichtes proportional zu sein scheint, die Geschwindigkeit, mit der die chemische Ver-

wandlung vor sich geht, zum mindesten für die hier in Betracht stehenden Fälle, nicht von der totalen innerhalb einer gewissen 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>347, 314</sup>). Man gewinnt so den Eindruck, daß hier die Absorption eines Quants wohl die Fluorescenz 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 luminescenzzerregende, 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 nicht luminescenzfähig ist. Da die Luminescenz, wie im folgenden Kapitel zu besprechen, sicher dem wirksamen Metall zuzuschreiben ist, müssen hier also wohl fraglos die zur chemischen Umwandlung führenden Prozesse ganz unabhängig von einer eventuell auftretenden Lichtemission verlaufen.

Im übrigen muß betont werden, daß ein prinzipieller Gegensatz zwischen einer lichtelektrischen und einer photochemischen Theorie der Photoluminescenz 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. Wenn also E. WIEDEMANN im Jahre 1889 die Luminescenzzerregung der BALMAINSchen Leucht-

farbe als photochemischen Prozeß bezeichnet, der in der Verwandlung aus einer stabilen in eine labile Modifikation unter Lichtabsorption bzw. in deren Rückverwandlung unter Emission besteht, so steht das — abgesehen von der etwas verschiedenen Ausdrucksweise — zu unserer jetzigen Auffassung in keinerlei Widerspruch. Als im engeren Sinne photochemische Theorie kann nur eine solche gelten, 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, die er inzwischen aber gleichfalls im Sinne der hier vertretenen Vorstellungen modifiziert hat <sup>(520)</sup>.

## § 9. Polarisation. Einfluß magnetischer und elektrischer Felder. LAMBERTSches Gesetz.

Während das von anisotropen Krystallen ausgesandte Licht wohl stets mehr oder weniger polarisiert ist, galt das Lumineszenzlicht von Flüssigkeiten, von amorphen und von regulär krystallisierten festen Körpern bis vor kurzem ganz allgemein für stets unpolarisiert. Dagegen hat neuerdings WEIGERT erkannt, daß bei Erregung mit polarisiertem Licht die Fluoreszenzstrahlung von Farbstofflösungen und Uranglas ihrerseits unter Umständen beträchtliche Polarisation aufweist <sup>(342)</sup>. Der Polarisationsgrad erreicht nie 50%, d. h. den Wert, der sich für die statistische Verteilung ruhender anisotroper Resonatoren berechnet<sup>1</sup>, gewöhnlich liegt er wesentlich tiefer. Seine Größe hängt von zahlreichen Bedingungen ab, die noch nicht voll zu übersehen sind, es kann sogar, wenn eine Farbstofflösung zwei verschiedene Emissionsbanden mit anscheinend gleicher Erregungsverteilung besitzt, die Strahlung der einen polarisiert, die der anderen unpolarisiert sein <sup>(547)</sup>. Immerhin gelten folgende theoretisch wohl verständliche Gesetzmäßigkeiten: die Polarisation nimmt zu mit abnehmender Beweglichkeit der Moleküle, d. h. mit sinkender Temperatur und mit steigender Zähigkeit des Lösungsmittels (Tab. 25): sie erreicht ihr Maximum in ganz wasserfreiem Glycerin bei tiefer Temperatur, aber auch in festen

<sup>1</sup> Vgl. S. 89.

Lösungen in Zucker, Gelatine u. dgl.; sie nimmt ferner in einem gegebenen Lösungsmittel ab mit wachsender Konzentration des Farbstoffes (Näheres hierüber in Kap. VII, vgl. Abb. 43, S. 159). Innerhalb einer einheitlichen Emissionsbande ist der Polarisationsgrad konstant, dagegen ist die Polarisation für die gesamte Emission bis zu einem gewissen Grade von der Wellenlänge des erregenden Lichts abhängig, und zwar in dem Sinne, daß sie desto

Tabelle 25. Polarisationsgrad  $p$  des Fluoreszenzlichtes von Farbstofflösungen als Funktion der Zähigkeit des Lösungsmittels und der Konzentration.

a) Uranin in Glycerin und Wasser.											
Prozentgehalt Wasser	ca. 3	20	33	50	66	83	100				
Zähigkeit $\eta$ . . . . .	3,82	0,35	0,14	0,055	0,033	0,018	0,011				
$p$ in % beobachtet . . . . .	42	29	19	10	6	3	1,7				
$p$ in % berechnet . . . . .	42	29	19	10	7	4	2,5				
b) Erythrosin in Isobutylalkohol.											
Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	2	7	18	34,5	45	71	86				
Zähigkeit $\eta$ . . . . .	0,077	0,063	0,042	0,025	0,018	0,009	0,005				
$p$ in % . . . . .	20,9	19,5	17,6	13,1	10,7	5,2	3,5				
c) Uranin in ganz wasserfreiem Glycerin.											
Uraninkonzentration in Gewichtsprozenten											
4	2	1	0,5	0,25	0,125	0,06	0,07	0,015	0,008	0,004	0,001
$p$ in %											
0	?	3,2	6,5	8,1	11,1	15	19,5	30,7	39,2	43,5	45

kleiner wird, je weiter jene gegen das Maximum der Absorptionsbande nach dem Ultraviolett zu verschoben ist (<sup>369</sup>). Wird von einer festen Lösung eine Bande sowohl als Fluoreszenz wie als Phosphoreszenz ausgestrahlt, so ist der Polarisationsgrad während der ganzen Periode des Nachleuchtens ebenso groß wie während der Erregung (<sup>366, 367</sup>). Für manche sehr schwach fluoreszierende Substanzen (z. B. Erythrosin), die nach den Messungen von GAVIOLA auch sehr kleine Leuchtdauer ( $\approx 10^{-9}$  sec) besitzen, ist selbst in Lösungen von kleiner Viscosität, wie Alkohol, die Polarisation noch beträchtlich. Desgleichen beobachtet F. PERRIN an wässrigen Fluoresceinlösungen, deren Fluoreszenzlicht normalerweise nur zu etwa 2% polarisiert ist, Polarisation bis zu 40%, wenn man durch



Zusatz von geeigneten Salzen, etwa KJ, die Fluoreszenzausbeute auf  $\frac{1}{150}$  des maximalen Wertes herabdrückt (324, 340, 405, 618, 621, 622, 625, 531).

Diese Beobachtungen lassen sich im großen und ganzen durch die Annahme erklären, daß die Farbstoffmoleküle bzw. die in ihnen die Lichtabsorption und Emission verursachenden Systeme anisotrop sind, so daß also bei Einstrahlung polarisierten Lichtes vorzugsweise die entsprechend orientierten Moleküle angeregt werden. Bei großer Beweglichkeit der Moleküle in wenig viscosen Medien wird diese Orientierung infolge von Zusammenstoßen, ehe die Reemission eintritt, vollständig zerstört; das wird desto weniger der Fall sein, je größer die Zähigkeit oder je kürzer die mittlere Nachleuchtdauer (bzw. die Verweilzeit in angeregtem Zustand) für die Farbstoffmoleküle ist, mit der ihrerseits die Ausbeute abnimmt: der letztere Umstand macht auch ein ungleichartiges Verhalten der einzelnen Substanzen im selben Lösungsmittel begreiflich. LEWSCHIN und ähnlich J. und F. PERRIN haben versucht, allerdings mit Hilfe etwas hypothetischer Annahmen über Beweglichkeit und Durchmesser der Farbstoffmoleküle, aus den tatsächlich gemessenen Polarisationsgraden die mittleren Lebensdauern der erregten Moleküle zu errechnen. LEWSCHIN gelangt zu Werten zwischen  $2 \cdot 10^{-8}$  und  $2 \cdot 10^{-10}$  sec, die unter Berücksichtigung der Unsicherheit einzelner in die Rechnung eingehenden Größen mit den nach der GAVIOLASchen Methode direkt gemessenen nicht schlecht übereinstimmen (473, 473a). Die von F. PERRIN unter Zugrundelegung der exakten Gleichungen für die BROWNSche Bewegung abgeleitete Beziehung zwischen  $\tau$  und dem beobachteten Polarisationsgrad  $p$  lautet: bei Erregung mit linear polarisiertem Licht und Beobachtung senkrecht zum Primärstrahl

$$p = p_0 \frac{1}{1 + (1 - \frac{1}{2} p_0) \frac{RT}{\eta V} \tau}, \text{ wo } p_0 \text{ der maximale mögliche Polari-}$$

sationsgrad bei Fehlen jeder Rotationsbewegung ist, der je nach der angenommenen Anisotropie der Moleküle noch verschiedene Werte annehmen kann,  $\eta$  den Reibungskoeffizienten des Lösungsmittels und  $V$  das Molekularvolumen des Farbstoffmoleküls darstellt. Die letzte Zeile der Tabelle 25a ist nach dieser Formel berechnet, wobei für  $V$ -Werte  $\infty$  500 eingesetzt und  $p_0$  für  $\eta = \infty$  auf 44 % extrapoliert ist; die mittlere Lebensdauer der un-

gestörten Moleküle im Erregungszustand ist unter dieser Voraussetzung  $\tau = 4,3 \cdot 10^{-9}$  sec (nach GAVIOLA ist für Uranin in Glycerin  $\tau = 4,4 \cdot 10^{-9}$  sec). Wodurch sich die Banden, deren Licht stets unpolarisiert erscheinen, in ihrem Mechanismus von den anderen unterscheiden, läßt sich zur Zeit noch nicht angeben.

Die Polarisation des von anisotropen Krystallphosphoren ausgesandten Lichtes ist nur von der Orientierung der Krystallachsen, nicht aber vom Polarisationszustand des erregenden Lichtes abhängig; besteht das Material, wie z. B. stets für die Lenardphosphore, aus einem mikrokrySTALLINISCHEN Pulver, so fehlt im allgemeinen jede Vorzugsrichtung in der Orientierung der einzelnen Krystallite, und die Lumineszenzstrahlung ist ganz unpolarisiert. Eine geringe Polarisation der Phosphoreszenz wird hier nur beim Anlegen starker magnetischer Felder beobachtet, und zwar schwingt dann der elektrische Vorzugsvektor senkrecht zu den Kraftlinien (<sup>570</sup>). Stehen dagegen gut ausgebildete Krystalle zur Verfügung, wie beim Rubin oder auch bei den Uranyl-salzen, so ist das Fluoreszenzlicht in der Regel polarisiert; aber verschiedene Banden eines solchen Fluoreszenzspektrums weisen 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. In diesen Fällen wird also die Polarisation nicht dadurch verursacht, daß (im Sinne der klassischen Optik) ein Oszillator frei dem elektrischen Vektor der einfallenden Strahlung folgt, sondern dadurch, daß er, gleichviel in welcher Weise die Erregung vor sich geht, nur in einer im Krystall festgelegten Richtung schwingen kann. Weitere Einzelheiten über diese Fragen sowie über die noch komplizierteren Verhältnisse, wie sie bei stark pleochroitischen Krystallen, etwa den Platincy-anüren vorliegen, werden in den folgenden Kapiteln mitgeteilt.

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 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 und Smaragds 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, solange nicht Feldstärken verwandt werden, die von mindestens derselben Größenordnung sind wie die zwischen den Ionen des Krystallgitters herrschenden; denn die Schärfe der Linien, etwa in Rubin, ist ja gerade durch ihre relative Unempfindlichkeit gegen die von außen auf sie wirkenden elektrischen Störungen zu erklären (<sup>138</sup>). Dagegen hat JOFFÉ, dem es in neuester Zeit gelang, an dünnen Schichten Felder von über  $10^8$  Volt/cm herzustellen, unter diesen Umständen eine deutliche Verbreiterung der Rubinfluoreszenzlinien sicherstellen können.

Eine ganz andersartige Einwirkung elektrischer und magnetischer Felder läßt sich an Lenardphosphoren beobachten. Erfolgt die Erregung eines Phosphors in einem elektrischen Felde, so hat dies, falls das Feld dauernd konstant gehalten wird, keinerlei Einfluß auf den Verlauf der Abklingungskurve. Dagegen kann durch Anlegung eines elektrischen Feldes nach Abschluß der Erregung eine partielle beschleunigte Ausleuchtung des Phosphors verursacht werden: d. h. nicht die gesamte Lichtsumme wird nun, wie etwa bei Temperaturerhöhung, schneller ausgegeben, sondern nach einer kurzen Intensitätssteigerung fällt die Leuchthelligkeit wieder auf den der normalen Abklingung entsprechenden Wert zurück; je später nach Abschluß der Erregung die elektrische Ausleuchtung erfolgt, desto heller ist relativ zu der noch im Phosphor vorhandenen Lichtsumme das Aufblitzen. Es wird also offenbar nur eine kleine Anzahl erregter Zentren durch die äußeren elektrischen Kräfte, schneller, als dem normalen Abklingungsgesetz entspricht, unter Lichtemission in den unerregten Zustand zurückversetzt; und diese Zahl ist verhältnismäßig desto größer,

je längere Zeit seit dem Abschluß der Erregung verflossen ist. Bis zu einem gewissen Grade regeneriert sich aber die Zahl der durch elektrische Felder ausleuchtbaren Zentren von selbst: wenn man nach Verschwinden des ersten Aufblitzens das elektrische

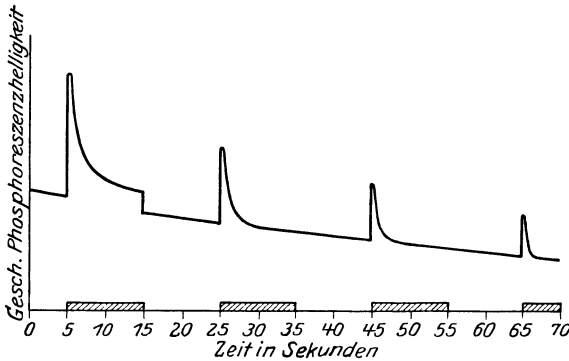


Abb. 57. Ausleuchtung eines Zn-Mn-S-Phosphors durch elektrische Felder. ▨ Dauer der Anlegung des elektrischen Feldes.

Feld abschaltet und nach einiger Zeit wieder einschaltet, beobachtet man ein abermaliges Aufblitzen — an einem Zn-Mn-Sulfidphosphor konnten GUDDEN und POHL nach einmaliger Erregung bis zu

20 Wiederholungen des Phänomens mit abnehmender Wirkung verfolgen (Abbildung 57). Ist schließlich die Wirkung praktisch unmerkbar klein geworden, so tritt sie sofort wieder mit großer Intensität hervor, wenn man die Feldrichtung umkehrt. Die verwandten

Spannungen waren bei diesen Versuchen von der Größenordnung 10000 Volt/cm, die Wirkung steigt mit wachsender Feldstärke stetig an. Eine ähnliche partielle kurzdauernde Ausleuchtung, die sich der normalen Abklingungskurve überlagert, konnte E. RUPP bei Anlegung von Magnetfeldern von etwa 30000 Gauß feststellen; die dabei auftretende Polarisation der Strahlung ist bereits erwähnt worden (74, 568, 577).

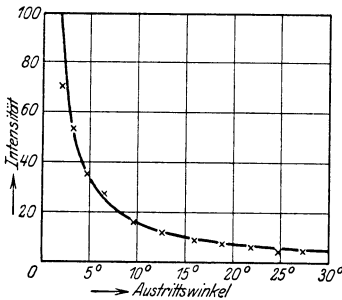


Abb. 58. Fluoreszenzhelligkeit als Funktion des Austrittswinkels.

**LAMBERTSches Gesetz.** Die Photolumineszenzemission gehorcht nicht dem LAMBERTSchen Gesetz, vielmehr ist die gesamte von einer dünnen leuchtenden Fläche ausgehende, an das Auge des 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 — 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 betrachtet, 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. 58, welche sehr gut mit der durch Berechnung gefundenen ausgezogenen Kurve zusammenfallen.

## Siebentes Kapitel.

# Fluorescenz und Phosphorescenz organischer Verbindungen.

## § 1. Benzol.

Entsprechend der historischen Entwicklung gehen alle älteren Darstellungen der Photoluminescenz organischer Verbindungen von den ersten auf diesem Gebiet bekannten Erscheinungen, der Fluorescenz von Farbstofflösungen aus, die durch ihre Intensität und die günstige Lage im sichtbaren Teil des Spektrums am leichtesten zur Beobachtung gelangen konnten. Um zu einem mehr theoretischen Verständnis oder auch um zu etwas allgemeiner gültigen Gesetzmäßigkeiten vorzudringen, scheint dies ein ungewöhnlich ungünstiger Ausgangspunkt; denn nicht nur sind die Stoffe, die hier in Betracht kommen, von ganz besonders kompliziertem Bau, so daß es sehr schwer fällt, festzustellen, welchen einzelnen Baustein des Moleküls eine bestimmte Funktion zugeschrieben werden muß, sondern allein schon der Umstand,

daß es sich immer um Lösungen handelt und daß die Natur des Lösungsmittels von ausschlaggebender Bedeutung für das Zustandekommen der Luminescenz sein kann, erschwert sehr die Erkenntnis des Grundphänomens. So ist, um nur ein Beispiel zu nennen, viel Arbeit verwandt worden auf der Suche nach gemeinschaftlichen Merkmalen, welche die fluorescierenden Farbstoffe gegenüber den nicht leuchtfähigen auszeichnen — aber wieder entsprechend dem natürlichen Fortgang der experimentellen Unternehmungen ausschließlich in wässrigen oder alkoholischen Lösungen, während es sich später zeigte, daß etwa in Gelatine oder Zucker gelöst viele Substanzen der ersten Gruppe angehören, die, solange man nur Beobachtungen an den flüssigen Lösungen kannte, als nicht fluorescenzfähig gelten mußten.

Aussichtsreicher ist es, von solchen Substanzen auszugehen, die, wenschon ihr Spektra ganz im Ultraviolett liegen, weniger kompliziert gebaut sind und überdies, wie sich in neuerer Zeit herausgestellt hat, nicht nur im gelösten Zustande, sondern auch als Dämpfe oder fest krystallisiert die charakteristischen Phänomene erkennen lassen. Hier läßt sich, worauf schon am Ende des dritten Kapitels hingewiesen wurde, am ehesten ein Anschluß an die Fluorescenzspektra zweiatomiger Dämpfe wie des Jod herstellen. Es möge daher zunächst das Benzol als einfachster und dabei am vielseitigsten untersuchten Vertreter dieser Gattung fluorescierender Verbindungen mit größerer Ausführlichkeit besprochen werden. Das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes besteht aus einem reich gegliederten Bandensystem im Ultraviolett; schon früher aus den Arbeiten HARTLEYS bekannt, ist es durch HENRI vollständig in Linien aufgelöst und analysiert worden: es ist aus einer Folge von Bandengruppen mit ziemlich scharf definierten, kurzwelligen Kanten zusammengesetzt, deren jede aus einer Anzahl von Teilbanden besteht, die ihrerseits in zahlreiche Linien zerfallen. Der ganze Komplex läßt sich gut durch Gleichungen der auch sonst für Bandensysteme charakteristischen Art darstellen:

$$\nu = \nu_0 + (a'p + b'p^2) - (ap + bp) - \alpha(m'^2 - m^2)$$

$$p, p', m = 0, 1, 2, 3 \dots m' = m \pm 1,^1$$

<sup>1</sup> Um zu entscheiden, ob auch hier durch halbzahlige Quanten eine bessere Darstellung erreichbar wäre, reicht das vorliegende Material nicht aus. Vgl. Fußnote S. 61.

wobei sich wie früher die gestrichenen Buchstaben auf den erregten, die ungestrichenen auf den unerregten Zustand beziehen; nun ist es allerdings kaum anzunehmen, daß bei der doch relativ schon recht großen Kompliziertheit der Benzolringe es nur einen Elektronenzustand des unerregten bzw. erregten Moleküls und nicht eine größere Zahl solcher dicht benachbarter Zustände geben sollte, wie das ja sogar für die Erklärung der Multiplette in Atomspektren angenommen werden muß; dem entsprächen nicht nur mehrere Werte von  $\nu_0$ , sondern auch von  $a$ ,  $a'$  usw., und HENRI hat tatsächlich, um alle von ihm ausgemessenen Frequenzen zu erfassen, verschiedene Versuche gemacht, in seine Gleichungen eine Anzahl von um ein geringes verschiedenen Grundfrequenzen  $\nu_0$ , sowie stärker verschiedenen Kernschwingungsfrequenzen einzuführen; die Ungleichheit der letzteren sollten dadurch erklärt werden, daß in dem Molekül verschiedene Kerne oder auch Atomgruppen gegeneinander schwingen könnten. Es scheint aber, daß unter Vernachlässigung der mit  $b$  und  $b'$  bzw. mit  $\alpha$  multiplizierten Glieder, die von der nicht rein harmonischen Bindung zwischen den Kernen und von der Molekülrotation herrühren, sich für unsere gegenwärtigen Bedürfnisse die obige Gleichung mit hinreichender Genauigkeit ersetzen läßt durch die einfachere:

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + p' a' - p a \\ &= \nu_0 + n a' - p d, \end{aligned}$$

wo  $a$  und  $a'$  die Kernschwingungsenergien im erregten und unerregten Zustand nicht allzu verschieden voneinander sind, also  $a - a' = d$  eine gegen  $a'$  kleine Zahl ist, und  $p$  und  $p'$  die zugehörigen Quantenzahlen,  $n = p' - p$  ihre Differenz darstellt; d. h. es wird nur ein einziger Elektronenübergang angenommen, und eine Art von Kernschwingungen, die im oberen und unteren Elektronenzustand etwas andere Werte besitzen, während die von der Molekülrotation verursachte Feinstruktur nicht zur Geltung kommt. Durch die zuletzt gegebene Form der Gleichung wird die doppelte Periodizität des Bandensystems betont: die mit der kleinen Frequenzdifferenz  $d$  aufeinander folgenden Teilbanden werden in Gruppen ( $n = \text{const}$ ) zusammengefaßt, deren homologe Glieder durch die größeren Abstände  $a'$  voneinander getrennt sind (vgl. Abb. 59 für  $n = 0, +1, +2 \dots$ ). In jeder

Gruppe wird die kurzwelligste Teilbande in der Absorption am kräftigsten hervortreten, weil sie einem Übergang aus dem im unerregten Zustand am häufigsten vorhandenen Kernschwingungsniveau  $\bar{p} = 0$  entspricht, während die anderen, mit wachsenden  $p$ -Werten, an Intensität rasch abnehmen. Ebenso werden aber im Absorptionsspektrum die Bandengruppen mit negativem  $n$  ( $-1, -2$  usw. in der Abbildung), bei denen also die Kernschwingungszahl im erregten Zustande kleiner ist als im unerregten ( $n = p' - p < 0!$ ) nur kleine, mit wachsendem  $|n|$  schnell verschwindende Intensität aufweisen; und endlich springt, wie

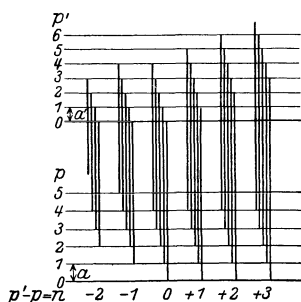


Abb. 59. Niveauschema der Benzolbanden.

auch am einfachsten aus dem Schema der Abb. 59 zu ersehen, beim Übergang vom positiven zum negativen  $n$  der Abstand zwischen den benachbarten Bandengruppen von  $a'$  auf  $a$ , d. h. er wächst um  $d$  (<sup>436, 468</sup>).

Diese Darstellung entspricht in der Hauptsache den HENRISCHEN Beobachtungen, die in erster Annäherung durch die Formel

$$\nu = 38600 + n \cdot 922 - p \cdot 80$$

wiedergeben lassen, wo also  $a' = 922$  und  $d = 80$ , somit  $a \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$  ist.

Entgegen früheren Angaben läßt sich durch Einstrahlung von kurzwelligem Licht im Benzoldampf Fluoreszenz hervorrufen, deren Spektrum dem der Absorption weitgehend analog ist: es besteht ebenfalls aus einer Folge gleichartig gebauter Banden; die diese bildenden Teilbanden sind bis jetzt noch nicht in Linien aufgelöst worden; sie stellen eine Fortsetzung der Absorptionsbanden dar, derart, daß die langwelligsten Banden der Absorption mit den kurzwelligsten der Emission koindizieren. In diesem den beiden Spektren gemeinsamen Gebiet findet somit Selbstumkehr statt, wodurch die Intensitätsverteilung zwischen den einzelnen Teilbanden, die sich außerhalb des Selbstumkehrgebietes in jeder Gruppe mit großer Regelmäßigkeit wiederholt, starke Verschiebungen erleidet. Tab. 26 bringt in den zwei ersten Horizontalreihen die Bandenkanten der beiden Dampfspektren; für  $p = 0$  und  $p = +1$  sind die Fluoreszenzbanden nur schwach ausge-



bildet, vor allem fehlen infolge von Selbstumkehr die kurzwelligsten Teilbanden, so daß die Bandenkanten etwas nach größeren Wellenlängen zu verschoben erscheinen. Die Fluoreszenzbanden lassen sich durch dieselbe Gleichung darstellen wie die Absorption, wobei von der gleichen Grundfrequenz  $\nu_0$  ausgegangen wird, aber fast ausschließlich negative  $p$ -Werte vorkommen; überdies hat wohl die Konstante  $d$  die gleiche Größe wie früher, statt der Konstanten  $a'$  aber, die in erster Linie die Schrittweite zwischen den aufeinanderfolgenden Banden bestimmt, muß ein anderer beträchtlich größerer Zahlenwert gegeben werden

$$\nu = 38600 + 1000p - 80n$$

(490, 491, 559).

Nach der obigen Überlegung sollte das Fehlen von Fluoreszenzbanden mit positiven  $p$ -Werten durch die starke Reabsorption im Dampf zu erklären sein, während umgekehrt bei negativen  $p$ -Werten, denen keine oder nur schwache Absorptionsbanden entsprechen, die Fluoreszenzbanden am kräftigsten hervortreten. Auf die Möglichkeit, daß eine besondere Verteilung der Übergangswahrscheinlich-

Tabelle 26. Absorptions- und Fluoreszenzspektra des Benzols in verschiedenen Zuständen. (Wellenlängen der kurzwelligen Bandenkanten in Å.)

		$n$	+6	+5	+4	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6
Dampf	Abs.		2275	2324	2363	2416	2471	2528	2589	2667	2739	2815	2895	2980	3065
	Fl.							2541	2602	2667	2739	2815	2895	2980	3065
Verdünnte Lösung in Alkohol	Abs.		(2290?)	2330	2378	2428	2485	2547	2598	2681	2754	2827	2910	(3005?)	
	Fl.							2599	2599	2679	2754	2827	2910	(3005?)	
rein { flüssig fest	Abs.		2297	2339	2385	2432	2488	2550	2608	2689	2761	2837	2920		
	Fl.								2686	2686	2761	2837	2920		
Progressive Phosphoreszenz - 180° (alkoholische Lösung)	Abs.		3390	3520	3650	3800	3970	4130	4290						
	Fl.		3406	3570	3710	3850	4020	4190	4350						

keiten ebenfalls einen Einfluß auf die Intensitätsverteilung in den beiden Bandenarten haben mag, ist schon früher hingewiesen worden<sup>1</sup>. Auch der Sprung in der Schrittweite von 922 auf  $1000\text{ cm}^{-1}$  läßt sich nun verstehen, und die Übereinstimmung der Werte für  $d$ , die sich aus diesem Sprung zu 78, aus der Bandenformel dagegen zu  $80\text{ cm}^{-1}$  berechnet, ist durchaus befriedigend.

Die Fluoreszenz des Benzoldampfes kann mit jeder Linie angeregt werden, die dem Absorptionsgebiet angehört, es gelangt dabei ganz unabhängig von der Wellenlänge des Primärlichtes dasselbe vollständige Bandenspektrum zur Emission, das auch durch elektrische Entladungen hervorgerufen werden kann. Dies läßt sich entweder dadurch erklären, daß im Molekülinnern sich zwischen Absorption und Emission stets ein unbekannter Übertragungsmechanismus zwischenschaltet, der die aufgenommene Energie statistisch auf alle möglichen erregten Zustände verteilt; oder aber die Überführung von einem wohldefinierten monochromatisch erregten Endzustand in die zufällige Verteilung auf alle möglichen Zustände geschieht durch Stöße 2. Art. Die Fluoreszenz des Benzoldampfes — und auch der im folgenden noch zu besprechenden Benzolderivate — ist nämlich fast ausschließlich bei Drucken untersucht worden, bei denen die weitaus größte Zahl der erregten Moleküle vor dem Eintritt der strahlenden Emission Zusammenstöße erleiden müssen; und unter diesen Bedingungen wurde das Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit Fe- oder Hg-Bogen, mit Zn-, Sn-, Al-Funken oder auch mit Teslaentladung als identisch gefunden. Bei sehr niedrigen Dampfdrucken dagegen ( $p < 1\text{ mm}$ , unter  $-20^\circ$ ) zeigt das Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit der Hg-Linie 2537 eine ganz andere Intensitätsverteilung, die, da die Veränderungen auch in den Banden auftreten, wo die Selbstumkehr keine Rolle spielen kann,

<sup>1</sup> Die entsprechende Regel für die Übergangswahrscheinlichkeiten würde wohl folgendermaßen lauten: die kurzwelligen Absorptionsbanden kommen zustande durch Übergänge von  $\bar{p} = 0$  nach großen  $p'$ , die bei an sich zwar geringer Wahrscheinlichkeit doch keine allzu geringe Intensität liefern, weil praktisch alle unerregten Moleküle sich im Zustand  $\bar{p} = 0$  befinden. Für die relativ wenig zahlreichen Moleküle, die so in erregte Zustände mit hohen  $p'$ -Werten gelangen, ist die Wahrscheinlichkeit am größten, daß sie bei der Emission nach hohen  $p$ -Werten zurückfallen (da  $a$  und  $a'$  nicht sehr verschieden sind, entspricht das auch dem auf S. 42 gesagten), d. h. in der Fluoreszenz fehlen die kurzwelligsten Banden praktisch ganz, dagegen findet man eine Anzahl langwelligerer Gruppen.

sicher nicht nur auf die verminderte Wirkung der letzteren zu schieben ist: viele der vorher kräftigsten Banden fehlen jetzt ganz, während sonst schwächere Banden relativ größte Intensität besitzen, das Maximum der Helligkeit ist nach Banden kleinerer Wellenlänge verschoben. Dieser Befund spricht wohl eher für die Richtigkeit der zweiten oben angegebenen Eventualität; doch sind andererseits klare Beziehungen zwischen der erregenden Frequenz und den vorzugsweise herausgehobenen Banden, nach Art eines Resonanzspektrums nicht zu erkennen. Mit zunehmendem Dampfdruck, wohl auch bei Zumischung fremder Gase von nicht zu hohem Druck kommt unter sonst konstant gehaltenen

Tabelle 27. Kurzwellige Kanten der kräftigsten Benzolfluoreszenzbanden in alkoholischer Lösung.

Benzol- konzentration (Volumen- prozent)	Wellenlänge in Å			Benzol- konzentration (Volumen- prozent)	Wellenlänge in Å		
4	2679	2753	2829	30	2684	2759	2832
12	2682	2755	2831	100	2686	2761	2836

Erregungsbedingungen immer deutlicher das totale Bandenspektrum in der Emission zum Vorschein <sup>(542)</sup>.

Die Benzoldampffluoreszenz ist gegen Zusammenstöße — außer mit stark elektronegativen Molekülen — im übrigen ziemlich unempfindlich: wohl wird sie durch Luft von Atmosphärendruck ausgelöscht; Erhöhung des Benzoldampfdruckes selbst dagegen von 25 mm (bei 0°) bis 350 mm (bei 75°) bringt kaum eine merkliche Veränderung hervor, wenn man davon absieht, daß bei großer Dampfdichte das erregende Licht in einer sehr dünnen Schicht ganz absorbiert wird und daher nur eine Oberflächenfluoreszenz beobachtet werden kann. Die Fluoreszenzfähigkeit bleibt aber auch noch erhalten, wenn das Benzol nicht als Dampf, sondern gelöst in den verschiedensten Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol, Äther, Penthan, Hexan, CCl<sub>4</sub> usw.) untersucht wird; nur ist dann gleichmäßig in Absorption und Emission die Auflösung der Banden in Teilbanden verwischt; eine Andeutung von Struktur bleibt insofern erhalten, daß alle Banden (oder Bandengruppen), am kurzwelligen Ende ganz ähnlich wie im Dampf ziemlich scharf begrenzt, nach längeren Wellen zu ein sekundäres Maximum aufweisen, das sich im Dampfspektrum ebenfalls wieder-

findet, und dann langsam abfallen. Sämtliche Banden sind, wie aus Tab. 26 ersichtlich, ein wenig nach dem sichtbaren Gebiet hin verschoben, die Größe dieser Verschiebung hängt von der Natur des Lösungsmittels, mindestens ebensoviel aber von der Konzentration

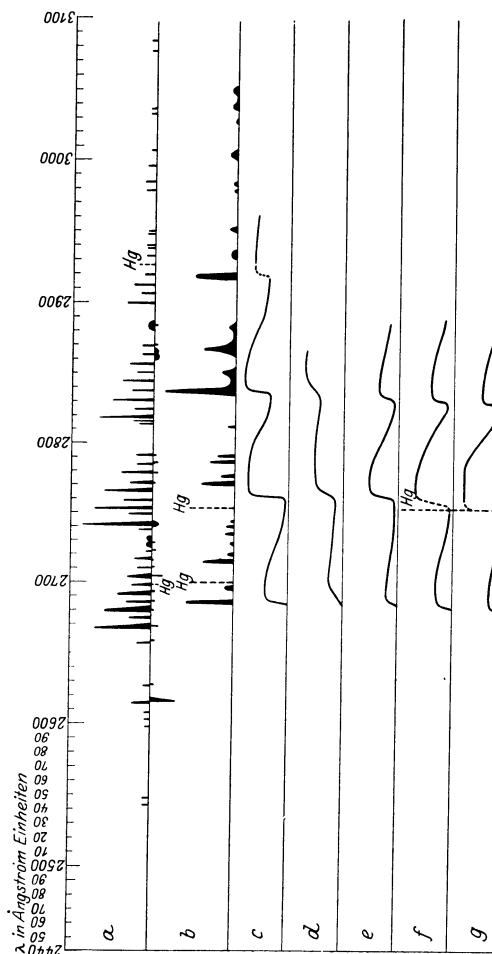


Abb. 80. Fluorescenz des Benzols bei Erregung mit weißem Licht. *a* Dampf (nach unten: die bei Erregung mit 2537 auftretenden Banden), *b* fest bei  $-180^{\circ}$ , *c* flüssig bei  $0^{\circ}$ , *d* 80proz. Lösung in Alkohol, *e* 30proz. Lösung in Alkohol, *f* 12proz. Lösung in Alkohol, *g* 4proz. Lösung in Alkohol.

des Benzols in der Lösung ab. Tatsächlich ist bei sehr großer Verdünnung in Alkohol die Lage der Banden fast genau mit derjenigen im Dampf zusammenfallend, und die Verschiebung wird erst mit wachsendem Benzolgehalt stärker. Die Zahlen der dritten und vierten Horizontalreihe in Tab. 26 können daher, wie die Tab. 27 nochmals illustriert, keine allgemein strenge Gültigkeit beanspruchen (35, 436, 559).

Die Helligkeit des Leuchtens nimmt in flüssiger Lösung mit wachsendem Benzolgehalt anfangs parallel mit der Intensität der Absorptions-

banden zu, erreicht aber bei einer Konzentration von etwa 0,2% ein Optimum und nimmt später wieder ab. Im reinen flüssigen Benzol ist die Fluorescenz nur eben noch in den kräf-

verwaschen werden. Läßt man jedoch das Benzol, dessen Schmelzpunkt bei  $+5^\circ$  liegt, das sich aber leicht auf  $0^\circ$  unterkühlen läßt, bei dieser Temperatur auskrystallisieren, so treten die Banden in alter Schärfe und mit einer Intensität, die etwa dem Optimum der verdünnten Lösung gleichkommt, wieder hervor. Gleichzeitig ist nun auch phosphoroskopisch ein Nachleuchten zu konstatieren. Kühlt man schließlich das feste Benzol auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, so zerfallen die Lumineszenzbanden in sehr ausgeprägte diskrete Maxima, die, ohne die ganze Vielfältigkeit der Teilbanden im Spektrum des Dampfes zu besitzen, doch sehr stark an diese erinnern. Benzol läßt sich auch bis zu sehr tiefen Temperaturen als Glas unterkühlen: sobald es aus einer tropfbaren Flüssigkeit sich in ein hartes Glas verwandelt hat (die Grenze ist natürlich nicht scharf), gewinnt es etwa die gleiche Fluoreszenzfähigkeit wie im krystallinen Zustand, jedoch mit dem charakteristischen Unterscheidungsmerkmal, daß nun — wenigstens bis herab zu  $-180^\circ$  — die Aufspaltung in Teilbanden nicht nachweisbar ist<sup>1</sup>.

Das Aussehen der drei kräftigsten Banden ist nach Lage und geschätzter relativer Intensitätsverteilung schematisch in Abb. 60 für die verschiedenen Zustände des Benzols wiedergegeben, einige dieser Spektre sind in Abb. 61 nach photographischen Aufnahmen reproduziert.

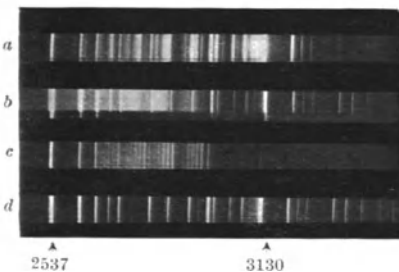


Abb. 61. *a* Hg-Bogenspektrum, *b* Fluoreszenzspektrum des Benzoldampfes, *c* des festen Benzols bei  $0^\circ$ , *d* bei  $-180^\circ$ .

## § 2. Spektre einfacher Benzolderivate.

Die nächsten Abkömmlinge des Benzols verhalten sich, was ihre Absorptions- und Fluoreszenzspektre angeht, dem Benzol selbst sehr ähnlich. Für die weitaus meisten Substanzen liegen allerdings bis jetzt nur Beobachtungen an verdünnten Lösungen vor, doch sind einige von REIMANN auch in reinem, festem Zustande untersucht worden, während J. K. MARSH und seinen Mitarbeitern

<sup>1</sup> Nach unveröffentlichten Versuchen des Herrn A. KRONENBERGER.

in den letzten Jahren an Dämpfen gewonnenes ziemlich reiches Material zu verdanken ist (484, 485, 508). Die Dampf-Fluoreszenzspektre von Toluol, den Xylole, Äthylbenzol, Indol, Mesithylen, Anilin, Diäthylamin und zahlreichen anderen Verbindungen sind von ihnen aufgenommen worden. Substanzen, wie Naphthylamin, die in Lösung fluorescieren, als Dämpfe aber nicht, scheinen danach ziemlich selten zu sein. Die Dampfspektre der einfachsten Verbindungen, des Toluols z. B. oder der Xylole, schon viel weniger des Phenols, fallen nach Lage und Abstand der Teilbanden fast mit dem des Benzols zusammen; doch ist selbst beim Toluol schon ein sehr viel kräftigerer kontinuierlicher Hintergrund vorhanden, und die an sich weniger intensiven Teil-

Tabelle 28. Kanten der Fluoreszenzbanden des Anthracens in verschiedenen Zuständen.

als Dampf . . . .	3900	4150	4320	—	—
in Alkohol gelöst .	4050	4275	4540	4820	—
rein (fest) . . . .	4250	4495	4745	4930	5300

banden sind daher nur noch in kleinerer Zahl auszumessen. Bei den schwerer substituierten Derivaten verfließen dann die Teilbanden in der Regel vollständig bei gleichzeitiger Verschiebung des Gesamtspektrums nach größeren Wellenlängen. So gibt z. B. Anilindampf zwischen 2900 und 3900 Å eine Fluoreszenz-emission, deren Spektrum sich wenigstens am kurzwelligen Ende noch in eine größere Anzahl von Einzelbanden auflösen läßt, während die sehr kräftige Fluoreszenzbande des Diäthylanilindampfes (zwischen 3100 und 4100 Å) keinerlei Struktur mehr erkennen läßt. Ähnlich wie die Substitution scheint auch Kondensation mehrerer Benzolringe zu wirken; zum mindesten sind auch die schon länger bekannten, bis ins Sichtbare reichenden Banden des dreikernigen Anthracens nicht weiter auflösbar (vgl. Tab. 28). Zu den anscheinend dem Benzolring angehörenden nur durch die Einflüsse chemischer Bindung modifizierten Banden treten häufig noch ganz neue, offenbar einem anderen Mechanismus zuzuschreibende Gruppen in anderen Spektrabereichen, so wird vor allem bei vielen Derivaten noch eine reichgegliederte Bandengruppe im Blau beobachtet, daneben zwei diffuse Banden

im Grün, die allerdings durch Einstrahlung in viel geringerem Maße zu erregen sind als durch elektrische Entladung.

Allgemein verschieben sich für alle aromatischen Substanzen ebenso wie beim Benzol die Fluoreszenzbanden nach größeren Wellenlängen, wenn man vom Dampf zur flüssigen oder festen Lösung übergeht, sie verschieben sich weiter im gleichen Sinne, mit wachsender Konzentration in der Lösung, die Helligkeit der Fluoreszenz sinkt in der reinen Flüssigkeit auf ein Minimum

Tabelle 29. Lumineszenzspektre des Naphthalins (Bandenkanten).

Absorption Alkohol und orsäure	Fluoreszenz			Borsäure- phosphor +20 bis -45°	Progressive Phosphoreszenz in Alkohol -185°	Lösungs- spektrum in Chlorbenzol -185°	„Hauptspe- trum“, Phc phoreszenz -185°
	in Alkohol (+20°)	rein fest +20°	rein fest -185°				
2540				4650—4750	{ 4660 4770	4730	
2660							
2770				4830	4830	4830	
2960				4980—5100	{ 5000 5080	{ 5050 5100	
300	300						
304	3046					{ 5170	
307	3098			—	5200	{ 5230	
315	3142	3163		5400—5500	5400—5500	{ 5400 5450	5426
320	3190	3214	3220 3233				
	3235	3258	3276 3303			5570	5580
	3292	3307	3328			5650	5620
	3340	3369	3375 3400				5760
	3386	3421	3433				5900
	3447		3464 3491				6010
	3498		3563				6170
	3558		3603				6320
	3627?		3629				6490
	3654?		3711 3742				

(untersucht für die drei Xylol- und Kresol) und wird für die reinen Körper im kristallisierten Zustand wieder beträchtlich<sup>(559)</sup>. Umgekehrt verliert das bei Zimmertemperatur bereits kristallinische und stark fluoreszierende Anthracen seine Leuchtfähigkeit beim Schmelzen, d. h. als „reine Flüssigkeit“ vollständig, ist dagegen wiederum als harter Glasfluß, den man unter geeigneten Versuchsbedingungen herstellen kann, nicht weniger luminescent als in kristallisierten Proben<sup>(521)</sup>. Die Auflösung der Banden in Teilbanden bei  $-180^\circ$  ist außer am Benzol noch festgestellt worden am p-Xylol und am Naphthalin. Für das letztere

sind alle unter verschiedenen Versuchsbedingungen beobachteten Fluoreszenzspektren, von denen einige erst in weiterem Zusammenhang zu besprechen sein werden, in Tab. 29 zusammengestellt.

Überdies treten aber bei tiefen Temperaturen noch neue Bandengruppen in den Fluoreszenzspektren vieler aromatischer Verbindungen auf, die viel weiter ins Sichtbare sich erstrecken und ebenfalls eine ziemlich ausgebildete Struktur besitzen; sie sind — vielleicht nicht ganz glücklich — von GOLDSTEIN, der sie zuerst beobachtete, Vorspektren genannt werden, weil sie bei der ursprünglich von ihm angewandten Erregung durch Kathodenstrahlen eben unter deren Wirkung schnell verschwanden und einem anderen Typus von Emissionsspektren Platz machten. Sie erscheinen aber genau in derselben Weise bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (Filterultraviolett) und sind dann durchaus beständig. Obwohl eine nähere Entscheidung noch kaum möglich ist, ist es wahrscheinlich, daß diese Vorspektren der festen Substanzen bei  $-180^{\circ}$  den obenerwähnten blauen Bandengruppen der von MARSH untersuchten Dampfspektren entsprechen. Beide fehlen beim reinen Benzol, sind dagegen schon vorhanden bei Toluol, Xylol und zahlreichen einkernigen Benzolderivaten. Allerdings sind die blauen Banden der Dämpfe für alle diese Substanzen identisch, während in den Vorspektren die Lage der Einzelbanden für jede Verbindung eine etwas andere ist; doch erklärt sich das zwanglos durch die schon bekannte Tatsache, daß sich die Spektren stets beim Übergang vom dampfförmigen in den festen Zustand verschieben und daß die Größe der Verschiebung von der Natur der Substanz abhängig ist. Dagegen haben auch diese Vorspektren alle denselben Charakter, sie bestehen durchweg aus sechs Banden zwischen 4000 und 6000 Å, deren jede aus drei bis vier Teilbanden von verschiedener Breite und Helligkeit zusammengesetzt ist, so daß jede Bande in ihrer Struktur sich wiederholt. Die blauen Banden der Dämpfe konnten von MARSH noch weiter aufgelöst werden; Tab. 30 zeigt die kurzwelligen Kanten dieser Banden und diejenigen der Vorspektren von zwei Verbindungen nach GOLDSTEIN. Auch in den letzteren sind die im Violett und Blau gelegenen Banden, die im Dampf allein zur Beobachtung gelangten, weitaus am intensivsten, während die langwelligen nur sehr schlecht definiert sind, so daß die totale Fluoreszenz stets einen bläulichen Farbton hat. Bei



Zimmertemperatur erscheinen die Vorspektre zuweilen (z. B. für die Metatoluylsäure) kontinuierlich, und erst bei tiefen Temperaturen zerfallen sie in diskrete Banden. Vorspektre von verwandtem Habitus, aber komplizierterem Bau fand GOLDSTEIN bei mehrkernigen Benzolderivaten — sie erstrecken sich meist bis weit ins Rot (66, 67, 68, 69).

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 Emission von ganz anderem Spektraltyp, die, weil sie auch bei fortgesetzter Kathodenbestrahlung beständig

Tabelle 30. Kanten der blauen Fluoreszenzbanden einkerniger aromatischer Verbindungen in Å.

Dampfspektre . . . . .	3940	4237	4595	4990	—	—
Vorspektre { Metatoluylsäure	3940	4260	4600	4970	5400	ca. 5900
bei $-185^{\circ}$ { Mesitylsäure	4000	4350	4700	5100	4550	ca. 5900

blieb und weil sie für jede Verbindung besonders charakteristisch erschien, von GOLDSTEIN ihr „Hauptspektrum“ genannt wurde. Zur weiteren Erregung der durch Elektronenbombardement umgewandelten Substanzen genügt dann wieder Licht der Wellenlänge 3000 bis 4000 Å (70). Die Hauptspektre sind durchweg unregelmäßig gebaut, bestehen aus einer großen Menge von Banden ungleicher Breite und Helligkeit, reichen wohl immer bis ins Rot, brechen aber meist im Blaugrün oder Blau scharf ab: über 4600 Å hinaus scheint nach dem Violett zu sich kein Hauptspektrum zu erstrecken. In Tab. 29 sind für das Hauptspektrum des Naphthalins mittlere Wellenlängen schmaler Einzelbanden eingetragen, nur die beiden fettgedruckten Zahlen bedeuten scharfe kurzwellige Kanten sehr heller Bandengruppen, die kurzwelligere der beiden (5420 Å) bildet gleichzeitig die Grenze des ganzen Spektrums. Worin die chemisch in keiner Weise unterscheidbare Modifikation der aromatischen Verbindungen besteht, der die Hauptspektre zugeschrieben werden müssen, ist nicht bekannt.

Alle Arten von Lumineszenzemission der reinen festen Substanzen treten als Phosphoreszenz auf, doch ist die Nachleuchtdauer selbst bei tiefen Temperaturen nur sehr kurz.

### § 3. Fluoreszenz von Farbstofflösungen.

Wesentlich anders als die bisher besprochenen Benzolderivate verhalten sich in ihren Fluoreszenzeigenschaften die komplizierteren Verbindungen, die in den älteren mehr qualitativen Arbeiten weitaus am häufigsten behandelt worden sind: die fluoreszenzfähigen Farbstoffe. In Dampfform sind diese Substanzen wenig untersucht, im festen Zustand aber fluorescieren sie im allgemeinen nicht<sup>1</sup>, nur in verdünnten Lösungen besitzen sie Leuchtfähigkeit, wobei das Lösungsmittel ebensowohl fest als flüssig sein kann. Nach G. C. SCHMIDT reicht bloße feine Verteilung, wie sie etwa bei der Adsorption an SiO<sub>2</sub> oder Kohle vorliegt, nicht hin, um die Farbstoffe photoluminescent zu machen; dem widerspricht allerdings eine Angabe von KAUTSKY und NEIZKE, die an SiO<sub>2</sub> adsorbiertes Eosin oder Rhodamin durch Licht zur Fluoreszenz erregen konnten (323, 452). Dampft man eine verdünnte alkoholische Fluoresceinlösung auf einer Glasplatte ein, so verliert sie ihr Fluoreszenzvermögen vollständig; läßt man dagegen mit der gleichen Lösung getränktes Fließpapier eintrocknen, so bleibt die Fluoreszenz mit voller Stärke erhalten; ebenso behalten andere Faserstoffe, wie Watte, Viscoseseide, Hydrocellulose, wenn man sie in Gerbeflüssigkeiten wie Fichten- oder Lärchenrindenextrakt eingetaucht hat, auch nach dem Trocknen ein dauerndes intensives Fluoreszenzvermögen: wieweit man in diesen Fällen den Zustand noch als Lösung bezeichnen darf, sei dahingestellt (411).

Die Zahl der fluoreszenzfähigen Farbstoffe ist außerordentlich groß. Dabei ist zu betonen, daß Stoffe, die unter demselben Namen von verschiedenen Firmen geliefert werden, sich in ihren Fluoreszenzeigenschaften oft stark unterscheiden, und daß dies in noch höherem Maße gilt für Substanzen, die zwar den gleichen

<sup>1</sup> Ganz allgemein gültige Regeln für die ungemein große Zahl der aromatischen Verbindungen lassen sich allerdings kaum aufstellen. So fluoresciert nach H. KAUFMANN das p-Dimethylamino- $\alpha$ -phenyl-zimtsäurenitril im festen Zustande prächtig gelbgrün, in Lösungen dagegen fast gar nicht. Für Indigoblau, Jodeosin und wenige andere finden KÖNIGSBERGER und KÜPFERER, daß sie auch als Dämpfe nicht fluorescieren (Ann. d. Phys. Bd. 37, S. 638. 1912). Nach J. PERRIN besitzt Äsculin in festem pulverförmigem Zustand Fluoreszenzfähigkeit. Chininsulfat, in Lösungen sehr hell fluorescierend, ist in reinem festem Zustand nicht zum Leuchten zu erregen, wohl aber als flüssige Schmelze.

Namen tragen, aber noch mit irgendeiner Unterbezeichnung versehen sind, wie etwa Rhodamin B extra, 3 B extra, S, 5 g extra usw., deren Absorptionsmaxima bei 563, 550, 540, 528  $\mu\mu$  liegen<sup>(399)</sup>. Für quantitative Untersuchungen sind am häufigsten verwandt worden: Fluoresceinnatrium („Uranin“ des Handels, Formel siehe S. 218), Eosin, Rhodamin, Rhodulin, Resorufin, Äsculin, Chininsulfat; besonderes Interesse besitzen in physiologischer Hinsicht die im tierischen Körper oder in Pflanzen vorkommenden Farbstoffe wie Hämaphorphyrin oder Chlorophyll.

Die Fluorescenzbanden von Farbstofflösungen sind im allgemeinen breit und verwaschen; eine gewisse Beziehung zu den stets wieder nach kürzeren Wellen zu gelegenen Absorptionsbanden ist aber auch hier nicht zu verkennen. Wird die spektrale Lage der Banden durch das Lösungsmittel beeinflusst, dann gilt das im selben Maße für Emissions- und Absorptionsspektren. So rücken beim Uranin und Eosin — die als typische Beispiele hier allein angeführt werden mögen — in beiden Spektren die Banden um den gleichen Betrag nach Rot, wenn man von wässrigen zu alkoholischen Lösungen übergeht. Bei genauer spektrophotometrischer Durchmessung ist in der Regel eine Andeutung von Struktur in den Banden zu konstatieren, die sich in Absorption und Fluorescenz mehr oder weniger deutlich wiederholt: zwei stärkste Erhebungen in der Emissionskurve des Uranins (5500 und 5350 Å) entsprechen Maxima in der Absorptionsbande bei 4920 und 4710 Å sowie in der weiteren ultravioletten Bande bei 3200 und 2900 Å. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Eosin, beim Chlorophyll und vielen anderen.

Nachdem als erster BALY — freilich von Voraussetzungen ausgehend, die nach unseren heutigen Anschauungen sicher nicht zutreffend sein können — nach Zusammenhängen zwischen den ultraroten Eigenschwingungen und den im Sichtbaren und Ultraviolett gelegenen Absorptions- und Fluorescenzbanden aromatischer Verbindungen gesucht hat, wurden neuerdings derartige Beziehungen von MARSH aufgestellt, wonach im Sinne der HEURLINGER-LENZschen Bandentheorie die langwelligen Schwingungsfrequenzen als Schwingungszahldifferenzen zwischen den Einzelbanden in den kurzwelligen Bandengruppen wiederkehren sollen. Seine Berechnungen leiden jedoch unter der großen Unsicherheit in der Kenntnis der ultraroten Banden, die für die

einfachsten Kohlenstoffverbindungen charakteristisch sind, und vor allem der Veränderungen, die die betreffenden Schwingungszahlen erleiden müssen, wenn die einfachen Verbindungen in größere Molekülkomplexe eintreten; daher muß er meist zu recht kühnen Extrapolationen und sonstigen Hypothesen seine Zuflucht nehmen, und seinen Überlegungen ist noch kaum mehr als die Bedeutung eines ersten Versuches beizumessen. Insbesondere sind nach der hier vertretenen Ansicht alle Zuordnungen, nach denen die in der Gleichung S. 203 mit  $d$  bezeichnete Wellenzahl als eine besondere Kernschwingungsfrequenz und nicht als die Differenz zwischen zwei solchen Frequenzen gelten, auf irrigen Voraussetzungen begründet.

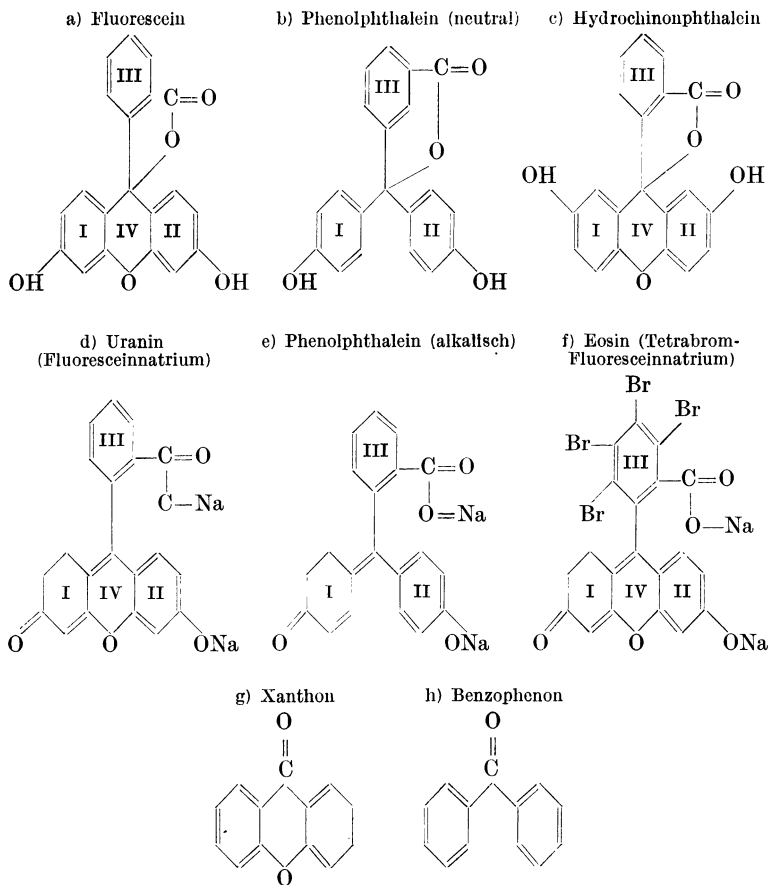
Auch früher schon hat es nicht an Forschern gefehlt, die — noch ohne den von der neueren Bandentheorie gelieferten theoretischen Ausgangspunkt — das Vorkommen einzelner Fluoreszenzbanden, noch mehr aber das Vorhandensein der Fluoreszenzfähigkeit selbst mit der Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen im Molekül zu verknüpfen suchten. Da ihnen aber fast ausschließlich an Lösungen angestellte Beobachtungen zur Verfügung standen und das Lösungsmittel für das ganze Phänomen oft von ausschlaggebender Bedeutung ist, konnten auch nach dieser mehr phänomenologischen Methode nur sehr wenig zuverlässige Resultate gewonnen werden. Es lag nahe, die gleichen Systeme, welche für die in der Regel intensive Färbung der fraglichen Stoffe als Ursache gelten und in der Regel als „Chromophore“ bezeichnet werden, auch für die Fluorescenz verantwortlich zu machen. Weil jedoch manche tief gefärbte Substanzen nicht zu fluorescieren schienen, glaubte man neben dem Chromophor noch einen besonderen „Fluorophor“ (auch „Luminophor“) annehmen zu müssen, durch dessen spezifische Wirkung erst die eingestrahlte, im Chromophor absorbierte Lichtenergie wieder zur Emission gelangt. Solche Überlegungen sind z. B. von R. MEYER und von HUGO KAUFMANN ziemlich weitgehend durchgeführt worden<sup>1</sup>; nach ihnen sind typische Chromophore die Nitroso-Gruppe:  $-N=O$ , die Azogruppe:  $-N=N-$ , die Äthylengruppe:  $>C=C<$ , usf.; als Fluorophore dagegen fungieren vor allem der Benzolkern und sonstige Ringsysteme, aber auch die Carbonyl-

<sup>1</sup> Vgl. z. B. KAUFMANN, H.: Beziehung zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, S. 265ff. Stuttgart: F. Enke 1920.

gruppe als Beispiel nicht cyclischer Kohlenwasserstoffverbindungen. Im Gegensatz hierzu hat J. STARK, dem auch das Verdienst zukommt, die Untersuchungen über die Fluorescenz organischer Stoffe ins Ultraviolett ausgedehnt zu haben, als erster mit Entschiedenheit betont, daß in der Regel Absorption und Emission in den gleichen Atomgruppen vor sich geht, daß also Chromophor und Fluorophor identisch sind; er folgert daraus, daß in Wahrheit auch die Emissionsbanden mit den Absorptionsbanden spektral vollkommen koindizieren müßten und daß die — tatsächlich oft sehr großen — Verschiebungen der beiden Bandenarten gegeneinander nur durch die teilweise Reabsorption des primär angeregten Lichtes vorgetäuscht würden. Diese Folgerung ist, wie wir sahen, im allgemeinen wohl richtig, aber zur Deutung der beobachteten Phänomene nicht ausreichend.

Doch auch die Tatsache, daß bestimmte Farbstoffe (Methylviolett, Malachitgrün u. a. m.) mit sehr starkem Chromophor unter Bedingungen keinerlei Fluorescenz aufweisen, unter denen andere ihnen ganz ähnliche Substanzen fluorescieren, vermag die STARKsche Theorie nur unter Zuhilfenahme besonderer Zusatzhypothesen zu erklären. Vergleicht man z. B. Phenolphthalein und Fluorescein in alkalischer wässriger Lösung, so fluoresciert, obwohl das erste sogar noch ausgesprochenere Färbung aufweist, doch allein das zweite; dabei unterscheidet sich das Phenolphthalein vom Fluorescein allein durch das Fehlen des geschlossenen Pyronringes (IV in der Formel d); durch diesen letzteren glaubt daher STARK, ebenso wie schon R. MEYER, auch die Fähigkeit des Uranins zu sichtbarer Fluorescenz bedingt: nur durch die vollständig geschlossenen Ringe soll das Molekül derartig gegen äußere Störungen geschützt sein, daß die aufgenommene Energie wieder in Form von Strahlung abgegeben werden kann. STARK führt noch mehrere derartige Paare an, wie Xanthon und Benzophenon (Formel g und h), Rosamin und Malachitgrün, von denen immer nur das eine sichtbare Fluorescenz aufweist. Diese an sich ganz plausible Annahme hat jedoch sehr an Gewicht verloren, seitdem es sich gezeigt hat, daß bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel auch das alkalische Phenolphthalein sich zu einer prächtigen orangegelben, das Malachitgrün zu gelblicher Fluorescenz erregen läßt. Andererseits unterscheidet sich Eosin (Formel f) vom Uranin nur dadurch, daß die vier H-Atome des Benzol-

ringes III (im Phthalsäurerest) durch Bromatome ersetzt sind; diese müßten dann auch wieder eine Rückwirkung auf die Eigenfrequenzen des Pyronringes haben, dessen chinoid gebundenen C-Atomen STARK die Banden im Sichtbaren zuschreibt. Am



Hydrochinonphthalein schließlich (Formel c), mit dem Fluorescein isomer, also auch mit geschlossenem Pyronring, konnte bis jetzt anscheinend noch unter keinerlei Versuchsbedingung sichtbare Fluorescenz beobachtet werden. Man sieht aus diesen wenigen Beispielen, wie fast aussichtslos es heute noch sein dürfte, in diesen sehr kompliziert gebauten Molekülen den eigentlichen

Träger und die maßgebenden Bedingungen für das Auftreten des Leuchtens sicherzustellen. Hypothesen wie die von KAUFMANN oder STARK lassen sich wohl durch eine unter Umständen gar nicht kleine Reihe von Beispielen illustrieren, es fehlt dann aber auch nie an Gegenbeispielen, die aus der Reihe herausfallen.

Eher gelingt es schon, die Wirkung einfacher Substitutionen auf die spektrale Lage, Struktur und Intensität einer wohl definierten Bande aufzufinden, wenn sich diese Variationen einigermaßen stetig verfolgen lassen (vgl. Tab. 31). Von ausschlag-

Tabelle 31. Fluorescenzbanden von Benzolderivaten  
in alkoholischer Lösung

Benzol . . .	2599	2635	2639	2754	2827	2910	
Toluol . . .	2622	2646	2676	2740	2809	2886	
Orthoxytol .	2603	2636	2680	2713	2798	2896	3038 3135
Metaxytol .			2685	2715	2802		
Paraxytol .			2631	2739	2801	2865	
Mesitylen .			2698	2712	2747	2786	2863 2972
Anilin . . .	3000—4100 (kontinuierliche mittelschwach angedeutete Maxima bei 3048 und 3355)						
Naphthalin .	3000	3046	3098	3142	3235	3292	3340 3386 3447 3498 3558 3627 3657
Naphthylamin	3700—5300 (ohne jede Struktur)						
Anthracen .	3658	3762	3897	4115	4354		

in alkalisch wässriger Lösung

Fluoran . . . . .	2900—4600	Maximum	3200 (kräftig)
Fluorescein (Dioxyfluoran)	5100—5900	„	5200 (sehr stark)
Fluoresceinchlorid . . . .	keine Fluorescenz		
Eosin (Tetrabromfluorescein)	5400—6400	„	5800 (kräftig)
Tetraiodfluorescein . . . .		„	4150 (schwach)

gebendem Einfluß ist neben der Zahl auch die Art der Substituenten; den relativ geringsten Einfluß hat die Einführung der Methylengruppe  $\text{CH}_3$  an Stelle der H-Atome im Benzolring: die Banden von Toluol und der Xylole sind gegen die des Benzols bei deutlicher Differenzierung nicht wesentlich verschoben. Stärker wirken die Hydroxyl- und die Amidogruppe (OH bzw.  $\text{NH}_2$ ). Bei Einführung der letzteren (Anilin, Naphthylamin) rückt nicht nur der Bandenschwerpunkt weit ins Sichtbare, sondern gleichzeitig wird auch die Bandenstruktur ganz verwischt. Versetzt man eine Anilin- oder Naphthylaminlösung mit HCl, so bildet sich an Stelle des anfänglich vorhandenen mit wach-

sender  $\text{HCl}$ -Konzentration schrittweise ein Absorptions- und Fluorescenzspektrum aus, das immer mehr dem des Benzols bzw. dem des Naphthalins gleicht: die allmählich die Amino-  
gruppe  $\text{NH}_2$  verdrängende Chlorhydratgruppe  $\text{NH}_3\text{Cl}$  ist in ihrem Einfluß auf die optischen Eigenschaften der Benzolkerne viel schwächer als jene (Abb. 62 und 63) (127). Sehr stark die Fluorescenz herabsetzend ist hingegen die Wirkung von Halogenatomen, wenn sie in die Benzolringe selbst eingeführt werden. KAUFMANN hat sehr eingehende Hypothesen entwickelt über die Fähigkeit der

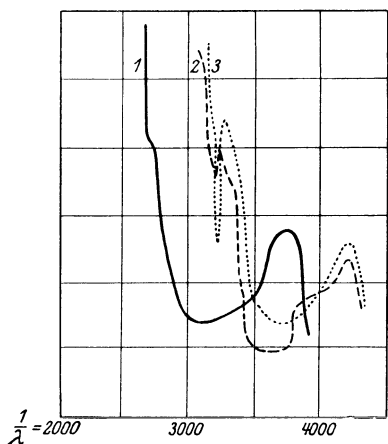


Abb. 62. 1. Naphthylamin. 2. Naphthylamin + 10 Mol  $\text{HCl}$ . 3. Naphthalin.

verschiedensten Substitutionen, das Fluorescenzvermögen eines Fluorophors zu vermehren oder zu schwächen, die Banden nach größeren oder kleineren Wellenlängen zu verschieben, er nennt sie je nachdem „auxoflor“ oder „diminoflor“ bzw. „bathoflor“ oder „hypsoflor“ — doch auch diese Einteilung kann nicht auf strenge Allgemeingültigkeit Anspruch machen (95).

Die in der Abb. 63 schematisch dargestellte Fluorescenzbande des Naphthylamins kann bereits als Beispiel für jene Fälle dienen, bei denen es

zweifelhaft ist, ob es sich dabei um eine bloße Verwischung und Verschiebung der dem Benzolring eigentümlichen Banden handelt, oder ob sie nicht einem anderen in dem Molekül gebildeten „Chromophor“ angehören. So schreibt ja auch J. STARK, wie schon erwähnt, die sichtbaren Fluorescenzbanden des Uranins oder Eosins dem Pyronring zu, während von den Benzolkernen nur eine sehr viel schwächere Fluorescenz dieser Farbstoffe im Ultraviolett herrühren soll, deren Analogon auch an dem im sichtbaren nicht fluorescierenden Hydrochinonphthalein beobachtet wird. Dieses Beispiel der Isomeren: Fluorescein und Hydrochinonphthalein 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; in anderen



Fällen ist der Einfluß der Isomerie nicht so beträchtlich: so liegen, wie aus den Zahlen der Tab. 31 hervorgeht, die Fluoreszenzbanden des Ortho-, Meta- und Paraxylois 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 Orthoxylois, während die Intensität in den beiden anderen Fällen so gering ist, daß nur die drei bzw. vier mittleren kräftigsten Teilbanden sich auffinden lassen. Ähnliches gilt für o-, p- und m-Modifikationen anderer Verbindungen, von denen einige in der Tab. 32 angeführt

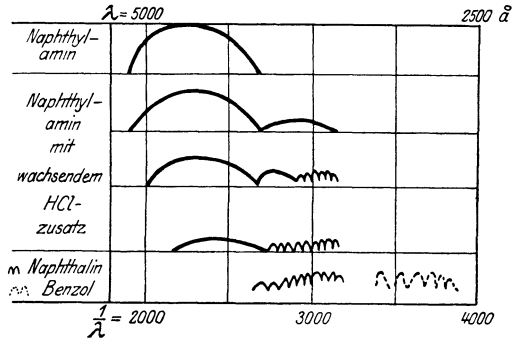


Abb. 63. Fluoreszenz des Naphthylamins.

werden. Obwohl vereinzelt solche Regeln — immer wieder mit zahlreichen Ausnahmen — sich herauszubilden beginnen, scheinen derartige Probleme im ganzen für unsere heutigen Kenntnisse noch zu verwickelt; um über die in diesem Paragraphen behandelten Fragen sichere Aufschlüsse zu gewinnen, müßte man sich zunächst auf die einfachsten Fälle beschränken und vor allem ganz von der bisher meist angewandten Methode abgehen, die verschiedenen

Tabelle 32.

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 <chem>C1=CC=C2C(=C1)N=CN=C2</chem>	4900—3850	13
p- „	3510—2800	20	Isochinolin <chem>C1=CC=C2C(=C1)N=CN=C2</chem>	4760—3850	4

Substanzen in Lösungen zu untersuchen, da hier die Einwirkungen des Lösungsmittels eine ganz überflüssige Komplikation mit sich bringen.

#### § 4. Wirkung benachbarter Moleküle auf die Fluoreszenz aromatischer Verbindungen: Einfluß des Lösungsmittels und der Konzentration.

Die Natur des Lösungsmittels kann in dreierlei Richtung von Bedeutung für die Fluoreszenz gelöster Substanzen sein: 1. wird fast stets die spektrale Lage der Banden mehr oder weniger beeinflusst; 2. sind zahlreiche Stoffe in manchen Lösungen fluoreszenzfähig, in anderen nicht; 3. treten in manchen Lösungs-

Tabelle 33. Abhängigkeit der Lage der Fluoreszenzbanden von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

a) Dimethylnaphtheurhodin.							
Lösungsmittel:	Ligroin	Äther	Pyridin	Aceton	Lävulinsäure	Äthylalkohol	Methylalkohol
κ	1,86	4,37	8,08	12,4	20,7	26	31
Fluoreszenzfarbe:	grün	grüngelb	gelb	orange	gelb	orange	rotorange

b) Anthracen.							
Lösungsmittel:	Benzol	Toluol	Xylol	Äther	Amylalkohol	Äthylalkohol	Dampf
κ	2,25	2,35	2,57	4,37	16,7	26,3	
Wellenlänge	4060 4310 4570	4050	4050	4035	4030	4020	3900
der		4270	2990	4225	4250	4260	4150
Bandenmaxima		4550	4535	4535	4500	4500	4320

mitteln bei Verbindungen, die auch sonst fluoreszenzfähig sind, neuartige Fluoreszenzspektra hinzu, die somit als typische Lösungsspektra zu bezeichnen sind.

Für die spektrale Verschiebung der Fluoreszenzbanden hat man, da sich das Prinzip in dem später zu behandelnden Fall der Lenardphosphore als sehr fruchtbar erwiesen hat, nach einem Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstanten  $\kappa$  des Mediums gesucht, hier aber ohne rechten Erfolg; denn wenn auch in Einzelfällen eine gewisse qualitative Parallelität vorhanden zu sein schien, so ist dies vermutlich nur zufällig, da die Verschiebung nur manchmal — so bei dem oft zitierten Dimethylnaphtheurhodin — in dem nach der erwähnten Analogie zu erwartenden Sinne verläuft: nach größeren Wellen mit wachsendem  $\kappa$ , zuweilen aber auch, wie beim Anthracen (Tab. 33) oder Benzol, in ent-

gegengesetzter Richtung. Wenn jedoch der Typus des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums in verschiedenen Lösungsmitteln ein ganz ungleicher ist, so muß wenigstens in einem derselben eine chemische Veränderung der fluoreszierenden Substanz durch die Wirkung des Lösungsmittels vorliegen. Das gilt z. B. für den oben erwähnten Fall des Naphthylamins in HCl-haltigen Lösungen; oder für das Fluoran, das in neutralen Lösungen nur eine fast ganz im Ultraviolett verlaufende Fluoreszenzbande emittiert, in  $H_2SO_4$  dagegen tief grün leuchtet (Maximum der Emission bei  $5200 \text{ \AA}$ ): STARK schreibt diese neue Emission der Bildung einer Sulfonverbindung zu; oder schließlich für das Hämatoporphyrin, dessen fünf charakteristische Fluoreszenzbanden bei stets gleichbleibender Helligkeitsverteilung mit nur geringen Verschiebungen wiederkehren, wenn Alkohol, Äther, Pyridin usw. als Lösungsmittel dienen, während in Säuren (HCl,  $H_2SO_4$ , Tartar säure u. a. m.) neue Banden nicht nur in ganz anderer spektraler Lage, sondern auch mit ganz anderem Intensitätsverlauf auftreten.

Auf direkte chemische Veränderung ist es fraglos auch zurückzuführen, daß manche Substanzen nur in bestimmten Lösungsmitteln fluorescieren: neutrales Fluorescein etwa kann in reiner alkoholischer Lösung nicht zum Leuchten erregt werden, wohl aber bei Zusatz beliebiger Alkalien (KOH oder NaOH, Ammoniak,  $K_2CO_3$  usw.); dabei bildet sich in der Lösung das betreffende Alkalisalz, das sich in seiner Struktur wesentlich vom neutralen Fluorescein unterscheidet (Formel a und b auf S. 218): aus diesem Grunde hat auch STARK die sichtbare Fluoreszenz des Fluoresceins auf die nun auftretende chinoide Bindung im Pyronring (IV in den Formeln) zurückgeführt. Das intensiv fluoreszierende Fluorescein des Handels (häufig unter dem Namen „Uranin“) ist tatsächlich stets ein Alkalisalz, meist wohl Fluoresceinnatrium; das gleiche gilt für Eosin, Erythrosin und ähnliche Verbindungen.

Sehr zahlreich aber sind die Beispiele, bei denen eine solche direkte chemische Veränderung nicht angenommen werden kann und doch bestimmte Lösungsmittel erst die Fluoreszenzfähigkeit einer Substanz zur Auswirkung bringen; denn bei chemisch so neutralen Medien wie Gelatine, Eiweiß oder Zucker, um die es sich hier in erster Linie handelt, läßt sich eine chemische Einwirkung auf die Farbstoffmoleküle schwerlich annehmen; auch

bleiben im Gegensatz zu den vorher besprochenen Fällen die Absorptionsspektren ganz unverändert. Zahlreiche Farbstoffe wären hier zu erörtern, die in wässriger oder alkoholischer Lösung keine Spur von Lumineszenz erkennen lassen, neben dem schon früher genannten durch Alkalien gefärbten Phenolphthalein und Malachitgrün etwa noch Purpurin, Methylblau, Methylviolett, Modebraun, Viktoriascharlach und viele andere, vermutlich unter geeigneten Bedingungen überhaupt alle Farbstoffe. Die Medien, in denen diese Substanzen ihre Leuchtfähigkeit erhalten — z. B. auch noch Bernsteinsäure, Benzoesäure, Benzamid u. a. m. —, sind durchweg fest, man beobachtet daher nicht nur Fluoreszenz, sondern immer auch Phosphoreszenz. Da man ja wohl annehmen muß, daß das Ausbleiben der Fluoreszenz in den flüssigen Lösungen solcher Farbstoffe auf die Störungen zurückzuführen ist, welche die durch Lichtabsorption erregten Moleküle von seiten benachbarter Moleküle erleiden, so müßten in den festen Lösungen solche Störungen nicht mehr oder doch nur in geringerem Maße vorhanden sein. Umgekehrt müßten Substanzen, die auch in flüssiger Lösung zu fluorescieren vermögen, durch die Konstitution ihrer Moleküle gegen äußere Einwirkungen besonders gut gesichert sein — eine derartige schützende Wirkung soll eben nach STARK die Ringstruktur (z. B. der Pyronring im Fluorescein im Gegensatz zum Phenolphthalein) besitzen. Bei Stoffen der letztgenannten Art (Fluorescein, Eosin usw.) ist, abgesehen vom Verschwinden des Nachleuchtens, keine merkliche Veränderung der Lumineszenz zu konstatieren, wenn man die betreffende Lösung vom festen in den flüssigen Zustand überführt, etwa durch Schmelzen der Benzoesäure oder durch zunehmenden Wassergehalt der Gelatine<sup>(323)</sup>.

Man sieht aus dem Vorgehenden, daß die Fluoreszenzfähigkeit verschiedener Farbstoffmoleküle einerseits sehr ungleiche Empfindlichkeit gegen die Moleküle eines Lösungsmittels aufweist, daß aber andererseits auch für eine gegebene Substanz die Wirkung verschiedener Lösungsmittel nicht dieselbe ist: auch wo in zwei Lösungen des nämlichen Farbstoffes Fluoreszenz von gleicher spektraler Zusammensetzung erregt werden kann, ist die Ausbeute in der Regel durchaus nicht von gleicher Größe: so fluorescieren Fluorescein oder Eosin in Alkohol weit kräftiger als in Wasser, was, wie im sechsten Kapitel bemerkt,

nicht mit dem ungleichen Dissoziationsgrad im Zusammenhang steht. Stark schwächend auf die Fluoreszenzausbeute in derartigen Lösungen wirkt ein Zusatz von HCl oder eines Alkalihalogensalzes, und zwar offenbar nicht durch eine chemische Veränderung der unerregten Farbstoffmoleküle, da die Absorptionsspektren unverändert bleiben, sondern durch eine Störung der erregten Moleküle, die den Emissionsprozeß verhindert; daher ist auch hier die Herabsetzung der Leuchthelligkeit von einer Verkürzung der mittleren Leuchtdauer begleitet<sup>1</sup>.

Während die Empfindlichkeit gegen die Störungen durch Fremdmoleküle (insbesondere des Lösungsmittels) für die einzelnen Substanzen ausgesprochen individuelle Verschiedenheiten zeigt, nimmt die Fluoreszenzfähigkeit aller aromatischen Verbindungen in flüssiger oder fester Lösung mit wachsender Konzentration

Tabelle 34. Fluoreszenzausbeute als Funktion der Konzentration.

C (C = $\frac{1}{100}$ konzentriert)	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{1024}$	$\frac{1}{2048}$	$\frac{1}{4096}$	$\frac{1}{8192}$	$\frac{1}{16384}$
J (willkürliche Einheiten)	5,7	25	58	80	90	100	99,5	97,5	96	96	90	91	90	100	99

stark ab, d. h. zu große Nähe eines Moleküls der gleichen Gattung stört den Emissionsprozeß in weit höherem Grade als die Nachbarschaft eines Fremdmoleküls. Beispiele hierfür finden sich bereits in den Paragraphen über das Benzol und seine einfacheren Derivate; daß hierbei die Gleichheit der Moleküle ausschlaggebend ist, lehrt besonders deutlich der Vergleich zwischen dem fast gar nicht lumineszenzfähigen reinen Benzol mit verdünnten Lösungen einmal von Benzol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) in Hexan (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), das andere Mal von Anthracen in Benzol, die sich beide zu lichtstarker Emission der Benzol- bzw. der Anthracenbanden anregen lassen.

Ähnlich findet man an gesättigten Lösungen von Uranin oder Eosin in Alkohol oder Wasser keine Andeutung von Lumineszenz; bei Verdünnung auf  $\frac{1}{25}$  zeigen sich die ersten Spuren von Fluoreszenz. In Tab. 34 ist die spezifische Fluoreszenzhelligkeit einer Fluoresceinlösung in ammoniakalischem Wasser für verschiedene Konzentrationen nach B. WALTER zusammengestellt; dabei ist die Ausgangslösung (C = 1) bereits auf  $\frac{1}{100}$  der konzentrierten

<sup>1</sup> Nach unveröffentlichten Messungen des Herrn H. H. Hupfeld.

Lösung verdünnt, die größte auftretende Fluoreszenzausbeute ist willkürlich = 100 gesetzt. Ähnliche Messungen sind neuerdings von WAWILOW unter besser definierten Versuchsbedingungen durchgeführt worden; Abb. 56 (S. 190) gibt eine graphische Darstellung seiner Beobachtungen an in Methylalkohol gelöstem Fluorescein wieder. Man erkennt, daß von einem gewissen Punkt ab mit sinkender Konzentration die Ausbeute, d. h. aber auch, da hier das BEERSche Gesetz von der Proportionalität zwischen Licht-Absorptionskoeffizient und Konzentration gültig ist, die

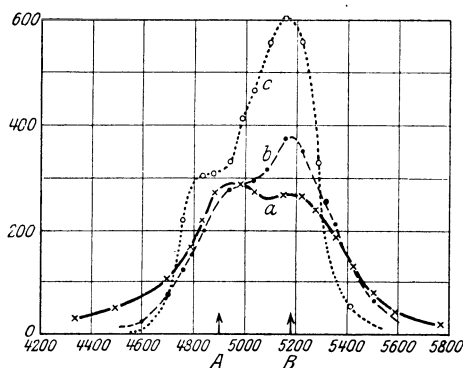


Abb. 64. Absorptionsbande des Eosinnatriums in wässriger Lösung bei verschiedener Konzentration (auf gleiche Konzentration umgerechnet).  $a \times 25$  gr,  $b \bullet 2$  gr,  $c \circ 0,0003$  gr auf 100 cem Wasser.

Fluoreszenzhelligkeit pro Molekül ganz konstant wird; quantitativ geprüft ist diese Konstanz z. B. für Rhodamin in Wasser bei  $10^{-6}$  bis  $10^{-9}$  g/cem. Wegen der großen Empfindlichkeit des Auges läßt sich das Auftreten von Photolumineszenz bis zu den äußersten Verdünnungen verfolgen. Die am weitesten getriebenen Messungen lehren, daß man  $10^{-14}$  g Fluorescein in

einem Gramm Wasser noch mit Sicherheit wahrnehmen kann; unter diesen Umständen befinden sich nur noch einige tausend Moleküle im Kubikzentimeter.

In dem Konzentrationsbereich dagegen, in dem das molekulare Fluoreszenzvermögen stark von der Konzentration abhängt, scheint für Farbstofflösungen das BEERSche Gesetz seine Gültigkeit zu verlieren; qualitativ ist das für eine größere Zahl von Stoffen nachgewiesen, für wässrige Lösungen von Eosin und Fluorescein, die wieder am eingehendsten untersucht wurden, hat sich gezeigt, daß gleichzeitig die charakteristischen Absorptionsbanden eine wesentlich andere Form annehmen: die beiden deutlich durch einen Sattel getrennten Teilmaxima in der Absorptionsbande des Eosins (und ganz ebenso des Uranins), die durch Pfeile bei A und B in Abb. 64 bezeichnet sind, besitzen in nicht

fluorescierenden hochkonzentrierten Lösungen annähernd gleiche Intensität. Bei wachsender Verdünnung wird die Fluorescenz allmählich merklich, und gleichzeitig — ohne daß dies in der Färbung der Flüssigkeit zum Ausdruck käme — beginnt die Absorptionskurve, sich in ihrem Verlauf vollkommen zu ändern: das ursprünglich etwas stärker ausgeprägte Maximum bei *A* tritt gegen *B* immer mehr zurück (Kurve *b*), und in den hell fluorescierenden Lösungen kleiner Konzentration ist es nur eben noch schwach angedeutet (Kurve *c*). Dabei nimmt in *B*, auf gleich molare Konzentration umgerechnet (wie in der Abb. 64), die Absorption ganz beträchtlich (bis auf das Dreifache) zu, während für die Teilbande *A* das BEERSche Gesetz angenähert gilt. In Acetonwasser (70% Aceton + 30% Wasser) behalten Eosin und Uranin bis zu den höchsten Konzentrationen ihr Fluorescenzvermögen, und hier findet man auch stets den durch Kurve *c* in Abb. 64 gekennzeichneten Absorptionstypus<sup>(205)</sup>. Auch die ultravioletten Absorptionsbanden zeigen, je nachdem man es mit einer fluorescierenden oder nicht fluorescierenden Lösung zu tun hat, charakteristische Unterschiede. Könnte man in derartigen Fällen das Verschwinden des Fluorescenzvermögens durch die Bildung neuer Moleküle etwa infolge von Polymerisation zu erklären suchen, so ist das beim Benzol, Xylol usw. nicht zugänglich, da deren Absorptionsspektren bis zu den höchsten Konzentrationen — abgesehen von kleinen Verschiebungen in der Lage der Teilbanden — unverändert bleiben. Um eine bloße Reabsorption der primär erregten Strahlung kann es sich aber auch nicht handeln, da ja die erregende Strahlung in noch dünneren Schichten absorbiert wird und also — gerade wie in Metalldämpfen großer Dichte — eine intensive Oberflächenfluorescenz übrigbleiben müßte, die nicht beobachtet wird. Es bleibt also wohl als einzig mögliche Annahme einer Störung des Emissionsvorganges durch eine Art von Resonanzwirkung (Stöße 2. Art zwischen Molekülen derselben Gattung).

J. und F. PERRIN haben diese Erklärungsweise neuerdings eingehend diskutiert; sie gelangen dabei für die Fluorescenzausbeute  $\Phi$  zu einer Beziehung:

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc},$$

wo *c* die Konzentration der Farbstoffmoleküle und *k* eine Kon-

stante ist, die nicht nur von der Natur des Farbstoffes, sondern auch des Lösungsmittels abhängt: mit wachsender Zähigkeit des letzteren wird die Wechselwirkung zwischen leuchtfähigen Molekülen und somit auch  $k$  kleiner; so ist für Eosin  $k$  in einer festen Glucoselösung nur etwa halb so groß als in wässriger Lösung. D. h. die feste Lösung zeigt bei einer Konzentration noch kräftige Fluoreszenz, bei der sie in der flüssigen Lösung schon praktisch ganz verschwunden ist (<sup>521, 526</sup>).

Auf noch größere Entfernungen als die Auslöschung erstreckt sich — auch hier wieder in unverkennbarer Analogie zu den an Dämpfen gefundenen Erscheinungen — die Wirkung von artgleichen Farbstoffmolekülen auf den Polarisationsgrad der Fluoreszenz: die Polarisation fängt bereits bei Konzentrationen zu sinken an, bei denen die Ausbeute noch unverändert bleibt (Abb. 43, S. 159). An der Stelle, an der auch die Ausbeute bzw. die Abklingungszeit abzunehmen beginnt, hat die Kurve, die den Polarisationsgrad darstellt, einen Wendepunkt und verläuft dann viel flacher; von hier ab superponieren sich zwei Effekte: die wachsende Depolarisation durch die Nachbarmoleküle einerseits, andererseits die abnehmende Leuchtdauer, die für sich allein eine Zunahme des Polarisationsgrades verursachen müßte (<sup>404, 405</sup>).

Eine depolarisierende Wirkung fremder Farbstoffmoleküle auf die Fluoreszenz einer gegebenen Molekülsorte scheint unter Umständen vorhanden: die Polarisation der grüngelben Fluoreszenz einer verdünnten Uraninlösung in Glycerin wird durch Zusatz von Umbelliforon, dessen Eigenfluoreszenz im Blauviolett liegt, weitgehend heruntergedrückt; doch kann hier von einem allgemeingültigen Gesetz noch nicht die Rede sein. Ähnlich verhält es sich mit der Schwächung der Fluoreszenz eines Farbstoffes, etwa wieder Fluorescein, bei Zusatz eines zweiten Farbstoffes wie Äsculin, die gelegentlich beobachtet wurde: der Verdacht liegt nahe, daß es sich hier um eine Absorption des erregenden Lichtes oder eventuell auch — je nach der Lage der Absorptionsbande — des primär erregten Fluoreszenzlichtes in dem zweiten Farbstoff handelt (<sup>405, 525, 620</sup>). I. PERRIN allerdings vertritt die Ansicht, daß nach einer Reihe von ihm durchgeführter Versuche auch fremde Farbstoffe direkt auslöschend auf die Fluoreszenz einer Molekülsorte wirken können, und zwar desto stärker, je näher ihre Absorptionsbande mit der betreffenden Fluoreszenz-



bande koinzidiert; er nennt dies Wechselwirkung („induction“) durch Resonanz oder durch Stoßübertragung (<sup>521, 524, 471</sup>).

Ob die Erregungsenergie, die durch Störungen („Stöße 2. Art“) den fluoreszenzfähigen Molekülen entzogen wird, unter Umständen nicht in Wärme, sondern in eine andere Energieform überführt wird, ist noch eine ziemlich offene Frage. Die Möglichkeit der Einleitung chemischer Prozesse ist schon im vorigen Kapitel behandelt worden; ein Analogon zur sensibilisierten Fluoreszenz der Gase konnte bisher an Farbstofflösungen nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden — bei der Unschärfe der Absorptionsbanden ist es hier immer sehr schwer, einwandfrei zu entscheiden, ob es sich nicht doch um eine direkte Anregung der fraglichen Emissionsbande handelt. Bekanntlich lassen sich Bromsilbergelatineplatten durch Zusatz gewisser Farbstoffe auch für langwellige Strahlen bis ins beginnende Ultrarot lichtempfindlich machen; da die in Betracht kommenden Farbstoffe, wie Erythrosin oder Cyanin, auch Fluoreszenzvermögen besitzen, glaubte STARK, ihre sensibilisierende Wirkung auf dieses zurückführen zu können. Ähnlich hat im Anschluß an zahlreiche ältere Autoren in neuester Zeit K. NOAK den Nachweis für einen Zusammenhang zwischen der CO<sub>2</sub>-Assimilation in den Pflanzen unter der Einwirkung der Sonnenstrahlen und der Fluoreszenz des Chlorophylls zu führen gesucht: er stützt sich dabei auf Versuche, bei denen in wässrigen Eosinlösungen durch Licht, das im Eosin absorbiert wird und dessen Fluoreszenz zu erregen vermag, an anderen in der Lösung enthaltenen Stoffen gewisse chemische Reaktionen — Oxydation von Benzidin zu Benzidinblau bei Anwesenheit von Mangansalzen — ausgelöst werden (<sup>505</sup>). Was den Prozeß in den Bromsilberplatten betrifft, so scheint die STARKSche Hypothese darum kaum haltbar, weil die einzige bekannte Fluoreszenz der genannten Farbstoffe im blauviolettten Teil des Spektrums liegt und also durch die langwelligeren Strahlen nicht angeregt wird, während ja andererseits eine eventuell noch vorhandene Fluoreszenzbande im Ultrarot auf die photographische Platte noch weniger wirken würde als die Primärstrahlung. Aber auch für die von NOAK untersuchten Fälle dürfte es zum mindesten als noch nicht sicher gestellt angesehen werden, daß wirklich die Fluoreszenzfähigkeit des Eosins bzw. Chlorophylls die unmittelbare Ursache für die betreffenden chemischen Reaktionen bildet und nicht vielleicht

Farbstoffe ohne Fluoreszenzvermögen ähnliche Wirkungen hervorzubringen vermöchten. Es liegt hier doch wohl ähnlich wie bei den photochemischen Umwandlungen der fluoreszierenden Substanzen selbst. Wesentlich scheint nur zu sein, daß diese Substanzen imstande sind, Licht zu absorbieren und die aufgenommene Energie — ohne sie sofort als Wärme an die Umgebung abzugeben und so zu degradieren — eine Weile aufzuspeichern, so daß sie dann als ganze Quanten auf ein anderes System zur Einleitung einer chemischen Reaktion übertragen werden können. Die gleiche Voraussetzung ist aber auch notwendig, damit Fluoreszenzemission stattfinden kann, und darin dürfte vielleicht der Parallelismus zwischen beiden Arten von Vorgängen seine Erklärung finden.

### § 5. Lösungsspektren: progressive Phosphoreszenz, Borsäurephosphore, Zuckerphosphore.

Das Vorkommen besonderer Lösungsspektren, die von den Spektren der reinen Substanzen prinzipiell verschieden sind und doch diesen selbst, nicht aber chemisch veränderten Molekülen angehören, ist zuerst von GOLDSTEIN beobachtet worden; als Lösungsmittel dienten dabei ihrerseits aromatische Verbindungen wie Xylol, Pyridin, Chlorbenzol, die bei tiefen Temperaturen eingefroren waren. Ist das Lösungsmittel selbst fluoreszenzfähig (beim Chlorbenzol trifft das fast gar nicht zu), so lassen sich die beiden Arten von Lichtemission doch leicht trennen, weil die für die gelösten Substanzen charakteristischen Banden durch ein sehr viel längeres und intensiveres Nachleuchten ausgezeichnet sind — ein Verhalten, das sich bei allen typischen Lösungsspektren wiederfindet. Außerordentlich geringe Mengen von Verunreinigungen genügen bereits, um die Lösungsspektren hell hervortreten zu lassen; bei einem Naphthalin Gehalt von  $\frac{1}{100000}$  in Chlorbenzol kann man leicht noch alle Einzelheiten des Naphthalinlösungsspektrums verfolgen (vorletzte Vertikalreihe in Tab. 29, S. 211), bei sehr viel kleineren Konzentrationen sind die kräftigsten Banden noch deutlich zu sehen. Auf Grund dieser Erkenntnis konnte GOLDSTEIN zeigen, daß auch sog. chemisch ganz reine Präparate stets noch nachweisbare Verunreinigungen enthalten, die durch wiederholte Fraktionierung immer weiter geschwächt, aber

kaum je völlig zum Verschwinden gebracht werden können (66. 67. 68). So stammt z. B. die grüngelbe Fluoreszenz, die gewöhnlich am Anthracen des Handels beobachtet wird, von stets vorhandenen Beimischungen von Chrysogen (<sup>134</sup>), während die für das vollständig reine Anthracen charakteristischen Banden im Blauviolett liegen, mit einem schwachen Ausläufer im Blaugrün (Tab. 28, S. 210). Die GOLDSTEIN'schen Lösungsspektre erstrecken sich meist über das ganze sichtbare Gebiet bis ins Rot, und sind im allgemeinen diskontinuierlich, zeigen aber in der Verteilung ihrer Einzelbanden keinerlei Regelmäßigkeit. Sie sind für einkernige aromatische Substanzen von der Natur des Lösungsmittels praktisch unabhängig, variieren dagegen für die mehrfach anellierten Benzolderivate wie Naphthalin und Anthracen sehr merklich, je nachdem, in welchem Medium sie gelöst sind; schon der Ersatz von Orthoxylol durch eines seiner Isomeren als Lösungsmittel bringt im Lösungsspektrum des Naphthalins beträchtliche Veränderungen hervor. Die Erscheinungen sind äußerst kompliziert: GOLDSTEIN, der unter verschiedenen Versuchsbedingungen an 2000 verschiedene Fluoreszenzspektre aromatischer Verbindungen beobachtet hat, teilt zwar eine Anzahl qualitativer Regeln mit, hat aber nur in ganz vereinzelten Fällen genaue Angaben über die Lage der einzelnen Banden gemacht, so daß eine weitere Diskussion seiner Resultate und ihr Vergleich mit anderweitigen Beobachtungen, wie sie im folgenden zu beschreiben sind, sehr erschwert ist.

Charakteristische Lösungsspektre von Benzol und anderer aromatischer Körper treten nämlich auch in alkoholischen Lösungen auf, wenn man diese einfrieren läßt und unter  $-158^{\circ}$  abkühlt: diese Temperaturgrenze für das Erscheinen der neuen Banden ist ziemlich scharf definiert, bei weiterer Temperaturerniedrigung nimmt Helligkeit und Dauer des Nachleuchtens beträchtlich zu. Das Phänomen wurde von KOWALSKI entdeckt und als progressive Phosphoreszenz bezeichnet, weil die Banden nur langsam anklingen, d. h. zur vollen Erregung einer länger anhaltenden Primärbestrahlung bedürfen: unter den von KOWALSKI verwandten Versuchsbedingungen, bei denen ein Hg-Bogen als Lichtquelle diente, betrug die Anklingungszeit etwa 100 Sekunden. Das progressive Phosphoreszenzspektrum des Benzols besteht aus sieben Dubletts von ziemlich scharfen Teilbanden

mit annähernd konstanter Frequenzdifferenz zwischen den Dublett Komponenten (vgl. letzte Horizontalreihe in Tab. 26, S. 205); die Frequenzdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden Dubletts sind ebenso groß wie zwischen den kurzwelligen Absorptions- und Fluoreszenzbanden des Benzols ( $\Delta \frac{1}{\lambda} \sim 1000$ ) vgl. Formel auf S. 205); sie lassen sich also als eine Fortsetzung derselben auffassen und wären dann auch dem gleichen Mechanismus zuzuordnen. Im reinen festen Benzol sind die Banden der progressiven Phosphoreszenz bei  $-180^\circ$  nicht zu beobachten. Die progressiven Phosphoreszenzspektren anderer einfacher aromatischer Substanzen (Xylol, Kresol, Toluol, Tolunitril) sind denen des Benzols weitgehend analog, sie unterscheiden sich von ihm etwa in der gleichen Weise, wie das auch bei den entsprechenden Dampfspektren der Fall ist: durch Substitutionen verschiebt sich im allgemeinen das ganze Spektrum nach größeren Wellenlängen, die Einzelbanden werden unschärfer. Kompliziertere Verbindungen wie Methylamin, Aminobenzoessäure usw. geben nurmehr sehr verschwommene breite Banden der progressiven Phosphoreszenz ohne erkennbare Struktur. (Über das Verhalten von Farbstoffen siehe weiter unten!) (105, 106, 107, 108, 45, 46.)

Fast die gleichen Emissionsspektren, nur mit etwas weniger ausgeprägter Struktur, erhält man auch, wenn die aromatischen Verbindungen in fester Borsäure (Bortrioxydhydrat) gelöst sind. Solche zuerst von E. TIEDE dargestellten „Borsäurephosphore“ sind durch ganz besondere Intensität und Dauer ihres Nachleuchtens sowie gleichfalls durch relativ langsames Anklingen ausgezeichnet. Ihre charakteristischen Banden verschwinden beim Schmelzen der festen Lösung vollständig, während die gewöhnlichen Fluoreszenzbanden der gelösten Substanzen, die in den festen Borsäurephosphoren mit nur kurzem Nachleuchten ebenfalls vorhanden sind, beim Übergang in den flüssigen Aggregatzustand auch hier als Fluoreszenz erhalten bleiben. Wenn das Bortrioxydhydrat durch Aufnahme oder Abgabe von Wasser in Orthoborsäure bzw. Borsäureanhydrid verwandelt wird, werden die Phosphore alsbald zerstört; auch läßt sich das Bor nicht durch ihm chemisch nahestehende Elemente, etwa Silicium, ersetzen. Die Erregungs- bzw. Absorptionsbanden der Borsäurephosphore sowohl als der progressiven Phosphoreszenz in Alkohol bei  $-180^\circ$

fallen mit den normalen Absorptionsbanden in flüssigen alkoholischen Lösungen zusammen; diese Tatsache einerseits, andererseits die durch Abb. 65 illustrierte weitgehende Übereinstimmung in den beiden Arten von Emissionsspektren (vgl. hierzu auch Tab. 29, S. 211), spricht entschieden gegen die Möglichkeit, daß es sich bei diesem besonderen Verhalten aromatischer Substanzen um die Bildung neuer chemischer Verbindungen unter der Einwirkung der Borsäure handelt.

In Borsäurephosphoren, die mit komplizierteren Verbindungen wie Phthalsäureanhydrid oder Terephthalsäure aktiviert

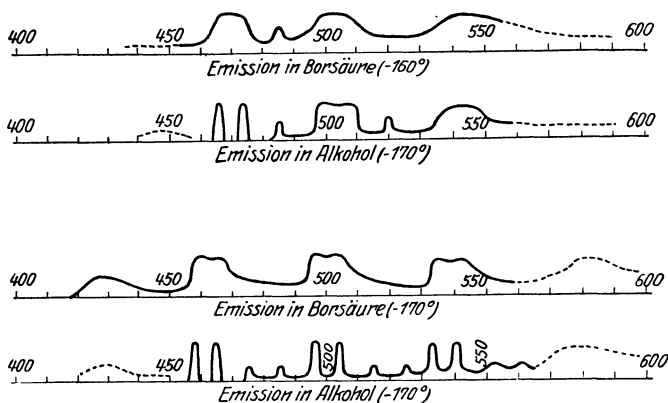


Abb. 65. Phosphoreszenzspektre von Borsäurephosphoren und progressive Phosphoreszenz. (Wellenlänge in  $\mu\mu$ .)

sind, bestehen die Emissionsspektre ebenfalls nur aus breiten verwaschenen Banden, dagegen zeigen jene Verbindungen, die auch sonst durch stark diskontinuierliche Fluoreszenzspektre ausgezeichnet sind, eine Reihe von schmalen, deutlich getrennten Einzelbanden mit vor allem nach kurzen Wellen zu recht scharf abfallenden Kanten. Sämtliche Teilbanden erscheinen stets gleichzeitig in der Emission, jede Wellenlänge, die überhaupt erregend wirkt, ruft das vollständige Phosphoreszenzspektrum hervor. Die Zahl der aromatischen Verbindungen, die bisher als zur Herstellung von Borsäurephosphoren brauchbar gefunden wurden, ist sehr groß: Naphthalin, Hydrochinon, Chinin, Phenanthren und viele andere. Merkwürdigerweise sind aber einzelne Substanzen, die sonst leicht zur Fluoreszenz erregt werden können, hier nicht wirksam, so das dem Phenanthren isomere Anthracen.

Benzol-Borsäurephosphore lassen sich aus technischen Gründen nicht herstellen (331, 336, 338, 318).

Spricht schon die Gleichheit der Phosphoreszenzspektre der Borsäurephosphore und der „progressiven Phosphoreszenz“ gegen die anscheinend von KOWALSKI vertretene Hypothese, daß für das Zustandekommen der letzteren die tiefe Temperatur eine primäre Voraussetzung sei, während ja jene bis zur Zimmertemperatur im wesentlichen unverändert bleiben, so wird durch neuere Beobachtungen eindeutig bewiesen, daß die Rolle der Abkühlung nur darin besteht, das Lösungsmittel aus einer zäh tropfbaren Flüssigkeit in ein hartes Glas zu verwandeln; tritt diese Verwandlung bereits bei einer höheren Temperatur ein, so erscheinen genau die gleichen Emissionsspektre mit denselben typischen Eigenschaften (langsames Anklingen, langes Nachleuchten) auch schon bei den betreffenden höheren Temperaturen, so in Glycerin bei etwa  $-70^{\circ}$ , in Äther bei  $-115^{\circ}$ <sup>1</sup>. Es scheint daher vielleicht angemessen, nicht mehr von „Borsäurephosphoren“, „Alkoholphosphoren“ usw. zu sprechen, sondern generell von der Phosphoreszenz der aromatischen Verbindungen in festen Lösungsmitteln (Gläsern-), genau wie man ja auch von der Fluoreszenz eines Farbstoffes in Wasser, Alkohol, Glycerin usw. spricht.

Auch die Farbstoffe zeigen neben ihren normalen Fluoreszenzbanden unter den hier beschriebenen Bedingungen in festen Lösungsmitteln besondere Emissionsbanden, die aus Analogie als „Lösungsspektre“ bezeichnet werden können, obwohl ja ihre normalen Spektre gleichfalls nur in Lösungen beobachtet werden; da diese neuen Banden vor allem im Nachleuchten relativ große Intensität besitzen, sind sie gelegentlich auch im Gegensatz zu den „Fluoreszenzbanden“ als „Phosphoreszenzbanden“ charakterisiert worden. Sie liegen stets bei größeren Wellenlängen als jene, sind in festen Lösungsmitteln wie Gelatine oder Zucker immer vorhanden, treten aber in der Regel erst bei tiefen Temperaturen ( $-190^{\circ}$ ) stark hervor, so daß sie dann schon während der Erregung die Lumineszenzfarbe stark beeinflussen, in der Phosphoreszenz aber vollständig dominieren: infolgedessen beobachtet man einen deutlichen Farbumschlag in der Emission im Moment, wo die Primärstrahlung abgeblendet

<sup>1</sup> Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von A. CARRELLI und P. PRINGSHEIM.

wird, so beim Uranin von grüngelb nach orange, beim Äsculin von blau nach grün; dieser letzte Farbstoff zeigt die Erscheinung übrigens ausnahmsweise schon bei Zimmertemperatur, wie auch aus den Zahlen der Tab. 35 hervorgeht; „Phosphoreszenzbanden“ sind zum Unterschied von den in flüssigen Lösungen gleichfalls vorhandenen „Fluoreszenzbanden“ durch Fettdruck hervorge-

Tabelle 35. Lumineszenzbanden verschiedener Farbstoffe in fester Lösung.

$\lambda$  in  $m\mu$ .

Farbstoff	$\lambda \nu \cdot 10^{-13}$	Fluoreszenz bei +20°	Phosphoreszenz bei +20°	Phosphoreszenz bei -180°
Äsculin . .	6,6	<b>443</b> sehr stark	—	—
	5,7	490 stark	490 schwach	490 schwach
	5,7	<b>540</b> schwach	540 stark	540 sehr stark
		<b>600</b> sehr schwach	600 schwach	600 stark
Rhodulin .	5,1	536 sehr stark	536 stark	—
	4,2	580 sehr stark	580 stark	590 stark
	5,7	<b>640</b> schwach	640 sehr schwach	560 stark
		<b>720</b> schwach	?	—
Erythrosin	4,0	504 schwach	—	—
	3,6	540 stark	—	—
	4,8	<b>580</b> stark	580 stark	—
		<b>670</b> schwach	640 schwach	640 sehr stark
Fluorescein	5,7	527 stark	527 stark	527 schwach
	4,2	570 schwach	?	570 schwach
	5,7	<b>640</b> sehr schwach	?	640 stark
Eosin . .	5,7	578 stark	578 stark	—
	5,7	550 schwach	550 schwach	650 stark

hoben, die Intensitätsangaben sind nur relativ innerhalb einer Vertikalkolonne zu verstehen. Selbst Farbstoffe wie Victoria-scharlach, die in flüssigen Lösungen überhaupt nicht leuchten, zeigen in festen Lösungen beide Arten von Bänden in ihrem Lumineszenzspektrum. Besonders gut zu verfolgen sind diese Erscheinungen an Farbstofflösungen in Zucker, sogenannten Zuckerphosphoren, die sich gegenüber dem qualitativ durchaus dasselbe Verhalten aufweisenden „Gelatinephosphoren“ u. a. m. durch große Leuchtstärke und Nachleuchtdauer auszeichnen. Sehr deutlich ist das Hervortreten der neuen Phosphoreszenz-

banden neben den ursprünglich vorhandenen zu beobachten, wenn man alkoholische Lösungen von Uranin, Eosin usw. durch Eintauchen in flüssige Luft zum Erstarren bringt, und gerade dieser Umstand weist auf die Analogie zwischen den Farbstoff-Phosphoreszenzbanden und den Banden der KOWALSKISCHEN progressiven Phosphoreszenz hin (<sup>367, 544</sup>).

Zur Aktivierung von Borsäurephosphoren schließlich scheinen Farbstoffe, mit Ausnahme von Uranin, weniger geeignet zu sein; aus den allein vorliegenden Beobachtungen über diesen einen sehr lichtstarken Uranin-Borsäurephosphor lassen sich nicht wohl allgemeine Schlüsse ziehen. Bei tiefen Temperaturen herrscht eine Bande im Gelb vor, die bei Zimmertemperatur fast vollständig verschwindet<sup>1</sup>; von den dann allein noch zu beobachtenden Banden ließen sich die bei 560 und 515  $m\mu$  gelegenen wohl mit den in der Tab. 35 angegebenen „normalen Fluoreszenzbanden“ des Uranins identifizieren; doch findet TOMASCHEK an dem Borsäurephosphor noch eine weitere kurzwellige Bande (465—485  $m\mu$ ), die sonst an Uraninlösungen nie hervortritt (<sup>338</sup>).

Allen in diesem Paragrafen unter der Bezeichnung „Lösungsbanden“ zusammengefaßten Emissionsbanden ist es gemeinsam, daß ihr Erscheinen nie mit dem gleichzeitigen Auftreten neuer Absorptionsbanden verknüpft ist, daß ihre Nachleuchtdauer relativ sehr groß ist, und daß ihr Leuchten immer, auch bei polarisierter Erregung, vollständig unpolarisiert ist.

## § 6. Aliphatische Verbindungen; sonstige organische Stoffe.

Es sind in den vorangehenden Ziffern nun wenige charakteristische Beispiele fluoreszierender aromatischer Substanzen angeführt worden; ein sehr vollständiges Verzeichnis aller damals bekannten Stoffe mit sichtbarer Fluoreszenz ist von KONEN in Kaisers Handbuch der Spektroskopie Bd. IV, S. 1108—1214, zusammengestellt worden; es enthält nahezu 2000 Nummern, darunter nur eine sehr geringe Zahl von anorganischen Verbindungen. Seitdem sind vor allem durch J. STARK und seine Schüler die Untersuchungen noch ins Ultraviolett ausgedehnt worden, allein

<sup>1</sup> Auch hier ist also die Analogie zwischen dem Borsäurephosphor und dem Verhalten des Uranin in anderen festen Lösungen (Tab. 35) vorhanden.



in einer Arbeit von LEY und ENGELHARDT aus dem Jahre 1910 werden 150 ultraviolette Spektren cyclischer Kohlenstoffverbindungen beschrieben<sup>(185)</sup>. Gleichzeitig gelang der Nachweis dafür, daß die Fluoreszenzfähigkeit unter den organischen Verbindungen nicht auf die Benzolderivate beschränkt ist, sondern daß auch aliphatische Substanzen zur Fluoreszenz erregt werden können<sup>(126)</sup>. So hat M. GELBKE am Aceton bei Erregung mit dem Licht eines Aluminiumfunken eine wesentlich im Ultraviolett verlaufende Fluoreszenzbande mit Maximum bei 3600 Å, am Diacetyl eine ähnliche, etwas mehr nach größeren Wellenlängen zu verschobene Bande beobachtet. Daß die Absorptions- und Emissionsbanden der aliphatischen Verbindungen im allgemeinen viel weiter im Ultraviolett liegen als die der aromatischen Stoffe, soll dadurch verursacht sein, daß in ihren Chromophorgruppen die für beide Prozesse maßgebenden Elektronen fester gebunden — weniger „gelockert“ — sind und daher zur Überführung in den erregten Zustand größerer Energie bedürfen<sup>(157, 158)</sup>. Doch ist das hierüber vorliegende Material noch so unzureichend und die darauf bezüglichen Untersuchungen mit so vielen schwach begründeten Hypothesen beschwert, daß sich weiteres darüber kaum aussagen läßt; selbst die Möglichkeit, daß die betreffenden Beobachtungen durch nicht hinreichende Reinheit der Stoffe verfälscht sind, ist nicht sicher von der Hand zu weisen. Die gelegentlich festgestellte bläuliche Fluoreszenz des Äthylalkohols bei  $-180^{\circ}$  z. B. ist sicher geringen Verunreinigungen zuzuschreiben: an ganz reinem Alkohol tritt sie nicht auf, doch genügt es bereits, die Flüssigkeit einige Zeit offen an der Luft stehenzulassen, um sie zum Erscheinen zu bringen<sup>(106)</sup>.

Beinahe alle in der Natur vorkommenden organischen Substanzen fluorescieren bei geeigneter Ultraviolettbestrahlung, meist genügt zur Erregung schon das Wellenlängengebiet zwischen 3000 und 4000 Å, wie es von den Ultraviolettglasfiltern hindurchgelassen wird; bei tiefen Temperaturen geht die Fluoreszenz in Phosphoreszenz über und ist dann noch leichter (ohne Anwendung eines Filters) zu beobachten: erwähnt seien als geeignete Demonstrationsobjekte Eiweiß, alle Harze, Öle, Hölzer, Papier, auch die im wesentlichen aus anorganischen Stoffen aufgebauten Bestandteile tierischer Körper, wie Eierschalen, Knochen, Zähne, die vermutlich durch die in ihnen enthaltenen organischen Zusätze „akti-

viert“ sind und sich durch ihre Leuchtfähigkeit leicht von ähnlich aussehenden anorganischen Körpern (Marmor, Porzellan) unterscheiden lassen (<sup>110, 111</sup>). Bereitet schon eine Erklärung der an den einfachsten Benzolderivaten beobachteten Lumineszenzerscheinungen fast unüberwindliche Schwierigkeiten, so besteht natürlich zur Zeit nicht die geringste Aussicht, bezüglich der zuletzt erwähnten Phänomene über die bloße Konstatierung ihres Vorhandenseins hinauszukommen.

## Achtes Kapitel.

# Lumineszenz komplexer anorganischer Moleküle.

### § 1. Die Fluoreszenz der Uranylsalze<sup>1</sup>.

Die Zahl der fluoreszenzfähigen reinen anorganischen Verbindungen, bei denen also die Lumineszenz eine Molekül- bzw. Atomeigenschaft ist und nicht durch Einlagerung fremder Atome in einem Krystallgitter verursacht wird, ist sehr gering. In erster Linie kommt hier eine Gruppe von Salzen des Urans in Betracht; daß bei diesen nicht irgendeine Verunreinigung Träger der Lumineszenz sein kann, wie das sich erst im Verlaufe langwieriger Untersuchungen für weitaus die meisten anorganischen Phosphore hat nachweisen lassen, folgt aus einer Anzahl von Tatsachen. Zunächst müßten, da alle phosphoreszierenden Uransalze Lumineszenzspektre 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

---

<sup>1</sup> Eine Zusammenstellung der zahlreichen Beobachtungen von NICHOLS, MERRITT und ihren Mitarbeitern findet man in der im Literaturverzeichnis unter (b) angeführten Monographie.

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. Weiterhin verschwindet die Fluorescenzfähigkeit dieser Salze auch nicht in verdünnten flüssigen Lösungen; und wenn umgekehrt Uranverbindungen zur Aktivierung von Krystallphosphoren wie in NaF oder CaF<sub>2</sub> dienen, wobei minimale molare Konzentrationen bis herab zu 10<sup>-6</sup> genügen, so treten wiederum Emissionsspektren vom selben Charakter auf. Hat man also hier nicht nach einer Fremdaktivierung zu suchen, so können doch nicht alle Uranverbindungen durch Bestrahlung mit Licht zu der charakteristischen Phosphorescenzemission erregt werden: es ist vielmehr nötig, daß ganz bestimmte Molekülkomplexe in der Verbindung vorhanden sind, nämlich das Uranylradikal UO<sub>2</sub>. Die Uranylsalze, in denen das Uran sechswertig gebunden ist nach der Formel UO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, 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 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 Uranatoms ist, daß dagegen nur die Konfiguration, wie sie im Uranylradikal existiert, es möglich macht, einfallende absorbierte Lichtenergie als sichtbare Strahlung zu reemittieren.

Die Phosphorescenzspektren 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

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

Bande: bei annähernder Symmetrie etwas steilerer Anstieg auf der violetten, etwas flacherer Abfall auf der roten Seite. NICHOLS und MERRITT sehen hierin eine vollkommene Analogie zur spektralen Intensitätsverteilung in der Strahlung des schwarzen Körpers (<sup>251, 157</sup>). 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  $\frac{1}{\lambda} = 830 \text{ cm}^{-1}$ . Eine ähnliche Folge von Banden 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 MERRITT, die sehr eingehende photometrische Messungen durchgeführt haben, in Abrede, behaupten dagegen mit großer Entschiedenheit und in bewußtem Gegensatz zu BECQUEREL, daß die Frequenzdifferenzen beim Übergang vom Phosphoreszenz- zum Absorptionsspektrum sich sprunghaft ändert, und im letzteren nur noch etwa  $700 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Diese Angabe wird durch so zahlreiche Beispiele belegt, daß an ihrer Richtigkeit nicht gezweifelt werden kann. Dabei haben aber auch NICHOLS und MERRITT die Umkehrbarkeit, also spektrale Identität gewisser Phosphoreszenz- und Absorptionsbanden konstatiert, und diese gehören ihrer Frequenzdifferenz nach zweifellos teilweise zur Serie der weiter im Violett gelegenen Absorptionsbanden. Der Sprung in den Frequenzdifferenzen zwischen aufeinander folgenden Banden

beim Übergang vom Absorptions- zum Emissionsspektrum zeigt also genau die gleichen Charakteristika wie beim Benzoldampf und dürfte auf die nämliche Weise erklärt werden; die Beziehung zwischen der Differenz der Abstände  $a$  und  $a'$  (in der Schreibweise

Tabelle 36. Absorptions- und Fluoreszenzbanden des Uranylkaliumsulfats bei + 20°.

$p$	Absorption			Fluoreszenz		
	$\lambda$ (Å)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$	$\lambda$ (Å)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$
+4	4350	22 989				
+3	4472	22 361	62,8			
+2	4614	21 673	68,8			
+1	4760	21 008	66,5	4765	20 986	
0	4920	20 325	68,3	4920	20 325	66,1
-1	5127	19 505	82,0	5130	19 493	83,2
-2				5360	18 657	83,6
-3				5606	17 838	81,9
-4				5881	17 004	83,4
-5				6190	16 155	84,9

des § 1, Kap. VII) und den Abständen  $d$  zwischen den Teilbanden innerhalb einer Bandengruppe ist hier allerdings weniger klar, wie denn überhaupt eine Gleichung zur Darstellung dieser Teilbanden, die vor allem bei tiefen Temperaturen hervortreten, noch nicht aufgestellt werden konnte. Ein Beispiel bietet die Tab. 36 und 39 S. 247 und Abb. 66.

Mit der Laufzahl  $p = 0$  wäre hier die Bande mit dem Maximum bei 4920 Å zu versehen; von ihr aus gerechnet nehmen nach Rot zu die Absorptionsbanden, nach Violett zu die Emissionsbanden schnell an Intensität ab. Aber auch

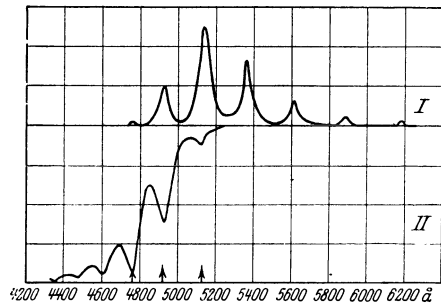


Abb. 66. Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum des Uranylkaliumsulfates bei + 25°. I Fluoreszenzspektrum, II Absorptionsspektrum.

innerhalb jeder einzelnen dieser Banden, die ja in Wahrheit eine häufig nur noch nicht ganz aufgelöste Bandengruppe darstellt, ist die Intensitätsverteilung für die Absorption und die Emission nicht dieselbe; daher denn im Fluoreszenzspektrum die umkehr-

baren 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 Uranylsulfat z. B. überwiegt in der Emission durchweg die weiter nach Rot gelegene „Hauptbande“  $\alpha$ , in der Absorption die kurzwelligere „Nebenbande“  $\beta'$  (vgl. Tab. 39) (162).

Die gleiche Erscheinung ist in noch erhöhtem Grade bei den Uranylalkalidoppelchloriden zu beobachten, die alle sehr ähnliche

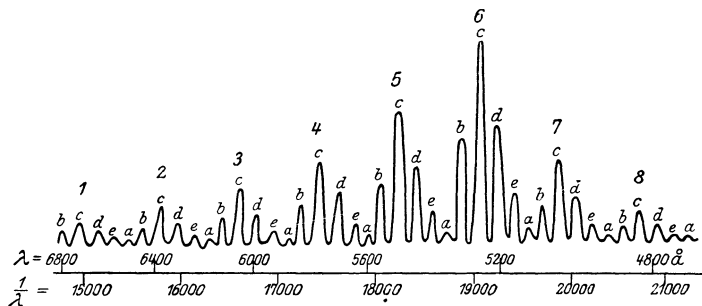


Abb. 67. Fluoreszenzspektren des Uranyl-Ammoniumflorids bei 20°  
(ohne Polarisationszerlegung).

Spektren aufweisen. Nicht nur zerfällt hier jede der acht Emissionsbanden (Bandengruppen) in fünf schmalere Teilbanden (siehe Abb. 67), 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 (86, 148, 150, 165).

Bei genauer photometrischer Durchmessung findet man, daß auch die einheitlich erscheinenden Banden anderer Uranylsalze eine höchst komplizierte Struktur besitzen — so sind die beiden als getrennt erkennbaren Maxima im Uranylsulfatspektrum von einer ganzen Reihe Nebenmaxima begleitet (Abb. 68 a u. 68 b) (251).

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 stets in eine Anzahl enger Einzelbanden von ungleicher Helligkeit aufgelöst, wie das in den Abb. 69 und 74 schematisch dargestellt ist: die Intensität ist jedesmal durch die Länge der entsprechenden Linie angedeutet, die Linien unter der 0-Achse in Abb. 69 zeigen die Lage der Ab-

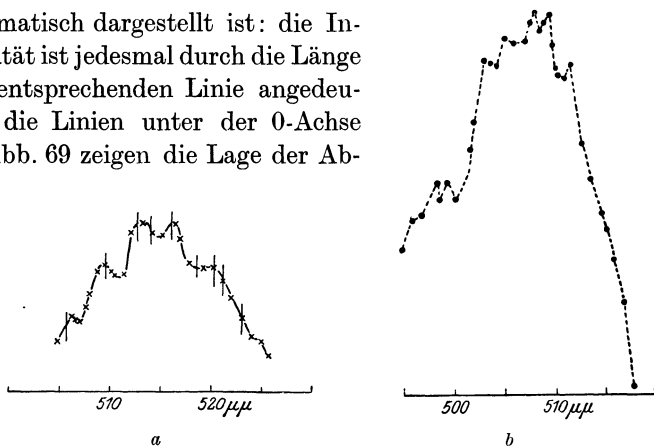


Abb. 68. Struktur von Einzelbanden der Fluoreszenz bei Zimmertemperatur. *a* Uranylsulfat. Die Striche geben die Linie bei  $-185^\circ$ . *b* Uranylinitrat.

sorptionslinien. Als Abszissenmaßstab sind nicht die Wellenlängen, sondern die Wellenzahlen gewählt, im übrigen muß man sich in beiden Fällen die Spektren nach rechts bzw. links in leichtverständlicher Weise fortgesetzt denken — nur mit allmählich abnehmenden Intensitäten (vgl. hierzu auch Tab. 37a und b). Wie vorher zwischen den Bandenschwerpunkten, sind jetzt zwischen homologen Einzelbanden — sie mögen der Kürze halber als Linien bezeichnet werden — die Frequenzdifferenzen ange-

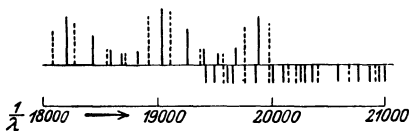


Abb. 69. Fluoreszenz und Absorption des Uranylkaliumchlorids.

nähert konstant, so daß also eine ganze Anzahl von Serien äquidistanter Linien zu unterscheiden sind — nicht unähnlich den Serien in den Resonanzspektren des Joddampfes. Die Frequenzdifferenzen sind in den verschiedenen Serien nicht ganz gleich, so daß die relative Lage der Linien von Gruppe zu Gruppe sich meist

etwas verschiebt. 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 Bandengruppe relativ desto weniger hervortreten, je weiter die

Tabelle 37. Fluoreszenzbanden des Uranyl-nitrats.

a) bei + 25°.

p	N <sub>0</sub>	Ungefähre Grenze der Banden	Maximum		
			λ in Å	ν cm <sup>-1</sup>	Δν
-5	II	6212—6150	6188	16160	88,7
-4	III	5941—5840	5866	17047	85,8
-3	IV	5630—5550	5585	17905	86,0
-2	V	5360—5280	5329	18765	89,7
-1	VI	5120—5060	5086	19662	86,6
0	VII	4900—4850	4869	20538	70,2
+1	VIII	?	4708	21240	

b) bei - 180°.

(Banden in schmale Linien aufgelöst.)

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

N <sub>0</sub>	A	B	C	D	E	F	G	H	I	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	—	—	—	—

betreffende Gruppe nach Rot zu liegt. Derartige Verschiebungen sind in der Tab. 37 sehr gut zu verfolgen.

Auch jetzt wieder sind häufig einzelne Emissionslinien (ganz unabhängig von der Art der Erregung) vollständig oder teilweise polarisiert. Besonders deutlich tritt das bei den Uranylalkali-doppelchloriden hervor, von denen schon bei Zimmertemperatur polarisierte Fluoreszenz ausgesandt wird: bei -185° sind in diesem Falle sämtliche Linien des Phosphoreszenzspektrums



parallel oder senkrecht zur Hauptachse des Krystalles polarisiert (ordentliches und außerordentliches Spektrum sind in der Abb. 69 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. 69 ersehen. In anderen Fällen sind nicht alle Linien polarisiert, sondern nur einige, auch diese etwa nur partiell — d. h. sie gehören mit ungleicher relativer Intensität sowohl dem ordentlichen wie dem außerordentlichen Spektrum an —, immer aber ist über das ganze Spektrum hin für homologe Linien Grad und Richtung der Polarisation durchweg identisch. Trotz der großen Schärfe einzelner Linien bei tiefen Temperaturen läßt sich in Magnetfeldern bis zu 2500 Gauß keine Spur eines Zeemaneffektes nachweisen (wie ja auch die Zeemaneffekte an den Linien der Dampf-Banden-spektren sich jeder direkten Beobachtung entziehen) <sup>(151, 148, 165)</sup>.

Bei weiter getriebener Abkühlung werden manche der in flüssiger Luft noch einheitlich aussehenden Einzelbanden fernerhin aufgespalten, bei 20° abs. (in siedendem Wasserstoff) sind viele der Linien so schmal und scharf wie etwa die Linien eines Funkenspektrums. Die Temperaturniedrigung hat aber, wie in zahlreichen früher besprochenen Fällen, noch die andere Folge, daß die Banden sich nach kürzeren Wellenlängen hin verschieben. Dabei überlagern sich wieder zweierlei Effekte: einzelne Teilbanden nehmen an Intensität ab, verschwinden auch wohl ganz, während andere stärker hervortreten, so daß der Schwerpunkt innerhalb der Bandengruppe wandert; Beispiele hierfür werden vielfach von NICHOLS und MERRIT angeführt. Daneben aber läßt sich bei der großen Schärfe, die manche Linien schon bei -193° auszeichnet, wie BECQUEREL gezeigt hat, einwandfrei eine Lagenänderung bestimmter Banden verfolgen. Vergleicht man die Zahlen der Tab. 38 bzw. die Photogramme der Abb. 70 miteinander, so sieht man, daß der Unterschied zwischen *a* und *b* wesentlich durch die erste, der zwischen *b* und *c* durch die zweite Ursache zu erklären ist. Die Verschiebung der Banden scheint allmählich einem Grenzwert zuzustreben: sie ist bei der Abkühlung von -193 auf -253° schon sehr viel geringer als bei der von Zimmertemperatur auf 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 tieferen Temperaturen in den Zwischenräumen zwischen den ursprünglich beobachteten Banden zuweilen schwächere Liniengruppen neu auftreten.

Tabelle 38. Bandenkanten der kräftigsten Fluoreszenzbanden von Uranylsulfaten.

Salz	Temperatur	Wellenlängen in Å				
		4925	5149	5397	5662	5930
Uranylsulfat . . . . .	$+ 20^\circ$	4925	5149	5397	5662	5930
Uranylkaliumsulfat . .	$+ 20^\circ$	4920	5130	5360	5601	5881
„ . . . . .	$-193^\circ$	4907	5114,8	5342	5590,9	5863,1
„ . . . . .	$-253^\circ$	—	5113,5	5341,0	5588,9	5860,5
Uranylatriumsulfat .	$-193^\circ$	4891	5101	5338	5589	—
Uranylammoniumsulfat	$-193^\circ$	4913	5125	5344	5595	—

Die von NICHOLS und MERRIT ausgesprochene Vermutung jedoch, daß die Bandenverschiebung lediglich durch das Verschwinden einiger Komponenten und das Neuhinzukommen anderer vorgetauscht werde, ist unter Berücksichtigung der BECQUERELSchen

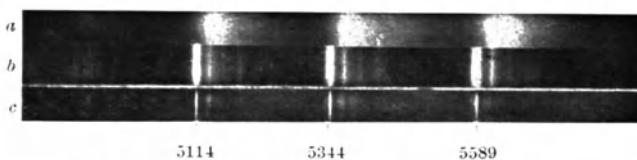


Abb. 70. Fluoreszenzspektrum des Uranylkaliumsulfats. *a* bei  $+15^\circ$ ; *b* bei  $-193^\circ$ ; *c* bei  $-253^\circ$ .



Abb. 71. *a* Uranylatriumsulfat. *b* Uranylammoniumsulfat bei  $-193^\circ$ .

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 aus-

schließlich die Säure, während die Natur des zweiten Metalls in Doppelsalzen eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Alle Doppelsalze mit gleichem Anion haben, wenn nicht identische, so doch ganz analog gebaute Emissionsspektren, wie das z. B. für die Sulfate aus Tab. 38 und aus den Abb. 70 und 71 hervorgeht; dasselbe gilt für die Chloride, Nitratre usw.; besonders charakteristisch hierfür sind die schon erwähnten Uranylalkalichloride. Am zahlreichsten sind die untersuchten Doppelacetate, und hier zeigen sich doch etwas größere Komplikationen: während manche dieser Salze (z. B. die mit Li, K, Ca, Mn, Sr als zweiter Komponente) Spektren aufweisen, in denen Unterschiede überhaupt kaum zu erkennen sind, sind die Spektren der Acetate mit Na, Mg, Zn, Ag, Pb von einem

Tabelle 39. Absorption und Fluorescenz von Uranylsulfat bei +25°  
Wellenlängen der Bandenmaxima in Å.

Fluorescenz				Absorption		
Wasserhaltige Krystalle		Wasser- freies 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	—	—	—

merklich anderen Typus: die Zahl der Teilbanden in jeder Gruppe ist wesentlich größer, die Gruppen sind als Ganzes (und zwar jedesmal um einen anderen Betrag) nach kleineren Wellenlängen zu verschoben. Daß für dieses ungleiche Verhalten nicht die chemische Natur der zweiten Komponente ausschlaggebend ist, ersieht man daraus, daß das Kaliumsalz zum ersten, das Natriumsalz zum zweiten Typus gehört, während das Rubidium- und Ammoniumsalz zwischen beiden stehen, in der Hauptsache dem Kaliumsalz analog, aber mit teilweiser Verdoppelung der Teilbande<sup>(155)</sup>. Von größerer Bedeutung noch für die Einzelheiten der Bandenstruktur ist der Krystallwassergehalt: werden Uranylsalze durch Erhitzen von Wasser befreit, so verändern sich ihre Fluorescenzbanden, 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 Uranyl-sulfat (Tab. 39): die beiden Maxima seiner an 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 sorgfältiges Erhitzen alles Krystallwasser, so erscheint ein neues Spektrum, aus einfachen Banden  $\gamma$  zusammengesetzt, die gegen die  $\beta$ -Banden nochmals um ca. 50 Å verschoben sind. Durch Lagern an feuchter Luft nimmt die Substanz allmählich wieder Wasser 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 Uranylnatriumsulfat 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. Denn einerseits ist das letztere wirklich durch den Wassergehalt bestimmt: vom Uranyl-nitrat z. B. existiert eine rhombische Modifikation mit sechs Krystallwassern, eine triklone Modifikation mit drei Krystallwassern sowie ein Dihydrat und ein Anhydrat, die nur mikrokrystallinisch vorkommen und nicht sicher in ein bestimmtes Krystallsystem eingeordnet werden können; andererseits aber scheinen unter verschiedenen Salzen solche die größte Verwandtschaft in ihren Emissionsspektren zu besitzen, die im gleichen System krystallisieren, auch wenn ihr Krystallwassergehalt ein verschiedener ist: so sind die Spektren des monoklinen Diammoniumuranyl-nitrats  $[(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]$  mit zwei Krystallwassern und des gleichfalls monoklinen Dikaliumuranyl-nitrats  $[\text{K}_2\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4]$  ohne Krystallwasser fast in allen Einzelheiten identisch, unterscheiden sich dagegen sehr deutlich von den Spektren des trigonalen Monoammoniumuranyl-nitrats  $[\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  oder des rhombischen Kaliumuranyl-nitrats  $[\text{KUO}_2(\text{NO}_3)_3]$  (Abb. 72) <sup>(166)</sup>.

Trotz der engen Verknüpfung zwischen den Phosphorescenz- und den Absorptionsspektren ist auch bei den Uranylsalzen die Luminescenz-erregungsverteilung 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  $4900 \text{ \AA}$  praktisch nicht mehr vorhanden ist. Dem kontinuierlichen Absorptionsspektrum sind die charakteristischen selektiven Absorptionsbanden überlagert, 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 wohldefinierten Bandenphosphorescenz auf Licht von der Wellenlänge der nicht minder wohl definierten korrespondierenden Absorptions-

banden 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  $436, 405, 365, 313, 254 \text{ m}\mu$  des Hg-Bogens erregt wird. Die nicht sehr bedeutenden Ab-

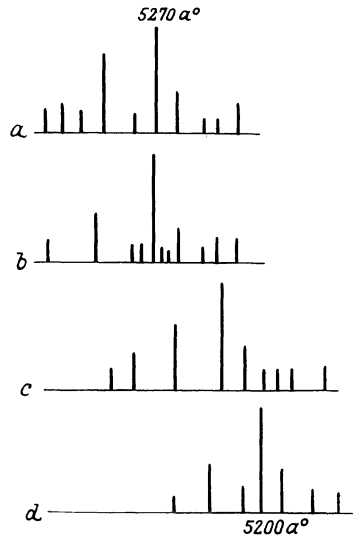


Abb. 72. Feinstruktur der Bande bei  $5250 \text{ \AA}$  an verschiedenen Uranyl-nitraten.  
*a* Diammoniumnitrat (monoklin),  
*b* Dikaliumnitrat (monoklin),  
*c* Ammoniumnitrat (trigonal),  
*d* Kaliumnitrat (rhombisch).

banden 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  $436, 405, 365, 313, 254 \text{ m}\mu$  des Hg-Bogens erregt wird. Die nicht sehr bedeutenden Ab-

weichungen 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>(162)</sup>.

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 Uranylammioniumsulfat 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 niedrigeren Temperaturen schon im oberen Momentanzustand; ja für die Sulfide und Nitrate 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 Phosphorescenzbanden 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>(150)</sup>.

## § 2. Uranylsalze in flüssigen und festen Lösungen.

Außerordentlich kompliziert liegen die Verhältnisse bei der Fluorescenz 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; ganz allgemein wird auch hier wieder die Fluoreszenzausbeute der flüssigen Lösungen durch Zusatz von Halogensalzen oder Salzsäure sehr stark geschwächt<sup>(233)</sup>.

Zu der ersteren Kategorie gehört das Uranylsulfat, das in Wasser von Zimmertemperatur nur schwach, bei tieferen Temperaturen 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 Tab. 39 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, abgesehen von seiner Intensität, nicht wesentlich. Die beiden hellsten Banden sind selbst bei einer Verdünnung von einem Teil gesättigter Lösung auf 500000 Teile Wasser noch deutlich erkennbar<sup>(162, 164)</sup>. In  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist die Fluoreszenz des Uranylsulfats schon bei Zimmertemperatur kräftiger, wird jedoch durch Verunreinigungen nicht nur mit Spuren von  $\text{HCl}$ , sondern auch von Alkohol fast ganz vernichtet<sup>(530, 532)</sup>: die Banden koinzidieren angenähert mit denen der wässrigen Lösung.

Uranylkaliumsulfat zeigt in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur überhaupt keine Spur von Fluoreszenz, wohl aber tritt bei Abkühlung unter den Gefrierpunkt wieder eine dem festen Salze analoge Bandenemission auf, wobei allerdings die Lage der Banden (Bandengruppen) stark von der Konzentration abhängt: NICHOLS erklärt das durch die Bildung verschiedener Hydrate mit einer größeren oder kleineren Anzahl von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen. Ungefähr das gleiche Aussehen zeigen die Fluoreszenzspektre des Uranylkaliumsulfats, wenn es in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst ist; nur daß hier die Konzentration und auch die Temperatur praktisch ohne Einfluß auf die Lage (wohl aber auf die Intensität) der Banden

ist: bei sehr großer Verdünnung wird in diesem Fall bei tiefen Temperaturen eine Auflösung der Bandengruppen in Teilbanden erkennbar (Abb. 73).

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

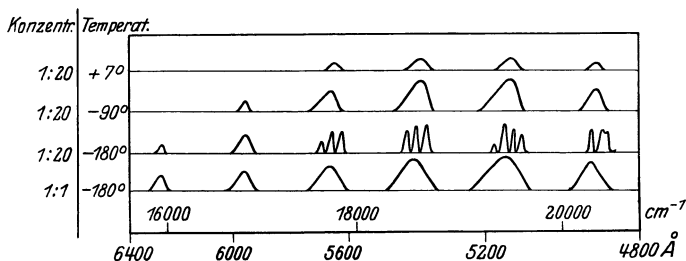


Abb. 73. Emissionsbanden von Uranylkaliumsulfat ( $\frac{1}{10}$  normale wässrige Lösung mit  $H_2SO_4$  versetzt im Verhältnis 1:20 bzw. 1:1).

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 erst bei tiefen Temperaturen in die zweifache Bandenserie zerfällt (<sup>164</sup>).

Ganz besonders schwer zu übersehen sind die Verhältnisse beim Acetat: selbst die konzentrierte wässrige Lösung zeigt ein kontinuierliches Fluoreszenzspektrum, das sich bei Abkühlung auf  $-180^\circ$  in eine Folge breiter äquidistanter Banden auflöst, 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 schmalere 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 vorhergehenden Kapitel besprochen worden sind (164). 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 Linienserien — freilich auch mit gewissen Modifikationen, die von der engen Nachbarschaft mit den Molekülen des Lösungsmittels herühren (85).

Im allgemeinen läßt sich also wohl sagen, daß die Uranylsalze in flüssiger oder eingefrorener Lösung Fluoreszenzspektren aufweisen, die denen der festen Salze bei Zimmertemperatur in der Hauptsache analog sind, wenschon sie infolge der möglichen Bildung von Hydraten, Alkoholaten und sonstiger 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 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 Uranylatriumacetat 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 ur-

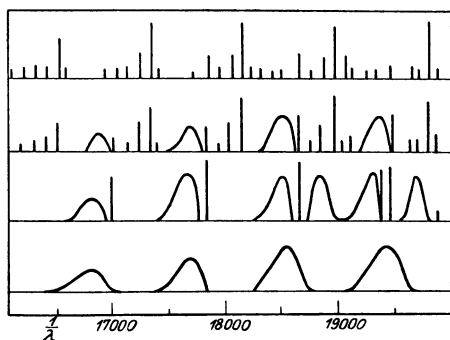


Abb. 74. Fluoreszenzspektrum des Uranylatriumphosphates bei Zusatz von Phosphorsäure ( $-185^\circ$ ).

sprünglich kleinkrystallinischen Pulver allmählich in „sirupähnliche“ Lösungen überführt, die bei tiefen Temperaturen als Glas erstarren, die normal vorhandenen scharfen Linien der krystallinischen Salze immer mehr gegen breite, verwaschene und zuweilen spektral stark verschobene Banden zurücktreten. Abb. 74 erläut-

tert 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, das als eine Lösung von  $UO_3$  in einem Silicatglase anzusehen sein dürfte, 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 (88, 60, 61, 62).

Neuerdings haben NICHOLS und SLATTERY eine Anzahl weiterer fester Verbindungen untersucht, die an sich nicht luminescent, durch Beimischung geringer Quantitäten von Uranoxyd Fluoreszenzvermögen gewannen. Zum Teil mögen diese als feste Lösungsmittel dienenden Substanzen, wie in der Bunsenflamme zu Perlen geschmolzenes Natrium- oder Kaliumphosphat oder Natrium-

borat, glasartigen Charakter besitzen, zum Teil aber mögen sie (Natrium- oder Calciumfluorid) doch wohl auskristallisiert gewesen sein, und so ist es nicht ganz leicht zu entscheiden, inwieweit es sich hier noch um eine spezifische Eigenschaft der Uranatome handelt und nicht vielmehr um die Fähigkeit fast aller Schwermetalle, „Krystallphosphore“ (bis zu einem gewissen Grade aber auch Gläser) zu „aktivieren“, wovon im folgenden Kapitel ausführlich die Rede sein wird. Die charakteristische Eigentümlichkeit dieser „festen Uranlösungen“, daß ihre Leuchtfähigkeit bei einem relativ kleinen Metallgehalt ( $10^{-1}$ – $10^{-2}\%$ ) ein Optimum erreicht und bei großen Konzentrationen wieder auf Null herabgeht, teilen sie mit den Lenardphosphoren; ein Vergleich der Lumineszenzintensität mit derjenigen der reinen Uranylalze (Konzentration = 100%), wird leider nicht gegeben. Die Emissionsspektren zeigen relativ nur wenig Ähnlichkeit mit denen der reinen Salze oder auch der wässerigen Lösungen, wenschon sie im selben Spektralgebiet liegen (5000–6000 Å); in manchen Fällen (und das sind gerade die Lösungen in  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{KPO}_3$  oder Borax) erkennt man diffuse, aber noch deutlich getrennte Bandenmaxima mit Frequenzdifferenzen von 80 bis 90  $\text{cm}^{-1}$ , die bei photometrischer Durchmessung in eine Folge von Teilbanden zu zerfallen scheinen. Das Emissionsspektrum des mit Uran aktivierten  $\text{CaF}_2$  besteht bei direkter Beobachtung aus einer kontinuierlichen verwaschenen Bande, die sich von etwa 5100 bis 5700 Å erstreckt; auch bei dieser Bande gelingt es zwar, bei spektralphotometrischer Analyse noch eine Anzahl sekundärer Maxima (meist nur als Wendepunkte in der Photometerkurve) nachzuweisen, die aber in ihren gegenseitigen Abständen zu den typischen Gruppenabständen der sonstigen Uranfluoreszenzspektren gar keine Beziehungen erkennen lassen und sich im übrigen nach den Angaben von NICHOLS und seinen Schülern in ganz analoger Weise auch in den Banden mit beliebigen Metallen aktivierter Lenardphosphore auffinden lassen (<sup>502</sup>).

### § 3. Seltene Erden.

Der Schutz gegen die Störungen durch Nachbarmoleküle, der zum Zustandekommen von Fluoreszenz in kondensierten Systemen vorhanden sein muß, ist bei den aromatischen Verbindungen,

den Uranylsalzen und eventuell auch bei den weiterhin zu besprechenden Platincyanyüren wohl durch die besondere Konfiguration der Atome in den komplexen Molekülen gegeben. Bei den seltenen Erden sind auch schon durch die besondere Anordnung der Elektronenbahnen im Atom die für alle optischen Vorgänge maßgebenden Elektronen weitgehend gegen äußere Einflüsse isoliert und daher in ihren Absorptions- und Emissionsfrequenzen verhältnismäßig wenig von den äußeren Umständen abhängig. Bekanntlich sind viele feste Verbindungen von seltenen Erdmetallen durch diskontinuierliche, aus schmalen und scharfbegrenzten Banden bestehende Absorptionsspektren ausgezeichnet; und demgemäß sind auch die seltenen Erden, soweit bis jetzt bekannt, die einzigen Elemente, deren einfache Salze wie Chloride oder Sulfate in wässriger und alkoholischer Lösung bei Erregung mit kurzwelligem ultravioletten Lichte sichtbare Fluoreszenz zeigen. So leuchten, wie SORET als erster durch visuelle Beobachtung feststellte, Lösungen von Didymsalzen bei Bestrahlung mit dem Licht eines Cd-Funkens dunkelblau, von Ytterbium hellgrün, von Yttrium indigoblau, von Terbium grünlich. J. STARK und STEUBING haben durch photographische Aufnahmen gezeigt, daß all diese Spektren sowie auch die anderer seltener Erdverbindungen sich weit bis ins Ultraviolett, bis gegen 2200 Å, hin erstrecken; genaueres über ihre Struktur ist nicht bekannt<sup>(212)</sup>. Wieweit auch die reinen festen Salze der seltenen Erdmetalle an sich fluoreszenzfähig sind, muß noch als sehr zweifelhaft gelten; denn hier lassen sich spurenweise Verunreinigungen durch andere seltene Erden fast nicht vermeiden, und sobald diese für das Leuchten verantwortlich zu machen sind, hat man es mit Phosphoren von der Art zu tun, wie sie im folgenden Abschnitt zu besprechen sein werden. NICHOLS und HOWES haben die Lumineszenz seltener Erden in einer Anzahl fester Lösungsmittel derselben Art, wie sie im vorigen Paragraphen für die Uranylsalze genannt wurde, untersucht, und das dort Gesagte scheint auch hier zutreffend: soweit es sich um glasartige Schmelzflüsse wie  $\text{NaPO}_3$  oder Borax handelt, bestehen die Emissionsspektren aus ziemlich verwaschenen Banden mit wenig prononcierten Maximis, also wohl ähnlich wie in den flüssigen Lösungen. Dagegen sind die Fluoreszenzspektren von mit seltenen Erden aktivierten Krystallen ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$ ) aus sehr zahlreichen, oft linienscharfen Banden zusammengesetzt,

und sind ganz fraglos vom selben Typus, wie sie bereits früher von verschiedenen Autoren an Lenardphosphoren beobachtet worden sind, die seltene Erden als wirksames Metall enthalten <sup>(501)</sup> 1.

Als echte feste Lösungen einer seltenen Erde sind dagegen wohl die mit Didymoxyd versetzten Silicatgläser anzusehen; diese Didymgläser zeigen eine prächtige rote Fluorescenz. Das Emissionsspektrum setzt sich im allgemeinen aus mehreren Teilbanden zusammen, die aber auch bei verschiedenen Gläsern nicht immer die gleiche Lage zu haben scheinen: während LOMMEL vier verwaschene Maxima (650 bis 610, 555 bis 500, 485 bis 470, 455 bis 430 m $\mu$ ) angibt, beobachtet man bei Jenaer Didymglas drei ziemlich scharf begrenzte Banden im Rot, im Orange und im Grüngelb. Auffallend ist, daß dieses Glas teilweise im selben Spektralgebiet eine Anzahl diskreter Absorptionsbanden besitzt, die keineswegs mit den Emissionsbanden koinzidieren; die kräftigste dieser Banden, bei 570 bis 590 m $\mu$ , fällt vielmehr gerade in die Lücke zwischen der orangeroten und der grünen Fluoreszenzbande, so daß man fast den Eindruck gewinnt, als sei die Diskontinuität der letzteren nur durch Reabsorption der aus tieferen Schichten herkommenden Strahlung im Glase selbst vorgetäuscht. Die LOMMELSche Angabe, daß die Fluorescenz durch Absorption des primären Lichtes in dieser ungemein charakteristischen schmalen Absorptionsbande erregt wird, trifft für das Jenaer Didymglas zum mindesten nicht zu. Filterung des erregenden Lichtes durch Kobaltglas, das alle Wellenlängen  $> 500$  m $\mu$  abschneidet, schwächt die Fluorescenz nicht merklich.

## § 4. Platincyanüre.

Nicht ganz so eindeutig wie bei den Uranylsalzen ist es für die Cyandoppelsalze des Platins klargestellt, daß ihre beträchtliche Fluorescenzfähigkeit eine Moleküleigenschaft ist und nicht etwa durch geringfügige, das Krystallgitter verzerrende fremde Verunreinigungen hervorgerufen wird. Denn es scheint sicher, daß diese Verbindungen nicht in Lösung oder geschmolzen, sondern ausschließlich als feste Krystalle Luminescenzvermögen besitzen; bei diesen aber ist die Eigenschaft so regelmäßig vorhanden, daß man sie, solange keine besonderen Gegen Gründe bekannt werden,

<sup>1</sup> Vgl. S. 289.

doch wohl den Molekülen der Verbindungen selbst zuschreiben muß. Die Salze sind meist ziemlich tief gefärbt, d. h. sie besitzen im sichtbaren Gebiet — und ebenso auch im Ultraviolett — Absorptionsbanden, die gleichzeitig als Erregungsbanden der Fluoreszenz funktionieren. So findet HAGENBACH für das Magnesiumplatinicyanür ein Absorptionsgebiet, das sich von 6100 Å bis ins Ultraviolett erstreckt, mit drei deutlich ausgesprochenen Maximis bei 5900, 4850 und 4000 Å; dem entsprechen zwei im Rot gelegene Emissionsmaxima. Allerdings ist dieses Salz stark pleochroitisch, und ebenso wie die Farbe des durchgelassenen Lichtes ist auch Farbe und Polarisation des Fluoreszenzlichtes wesentlich durch die Polarisation der erregenden Strahlen und die Orientierung der Krystallachsen bedingt. Bilden Primärstrahl, Fluoreszenzstrahl und Krystallachse ein orthogonales Koordinatensystem  $XYZ$ , wie in Abb. 75, und ist das erregende Licht  $\parallel Z$  polarisiert ( $\updownarrow$  in der Abbildung), so ist das Fluoreszenzlicht von gelber Farbe und gleichfalls  $\parallel Z$  polarisiert; liegt dagegen die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes  $\parallel Y$  ( $\nearrow^2$  in der Abbildung), so ist auch das sekundäre Licht  $\perp Z$ , also  $\parallel X$  polarisiert und hellrot gefärbt. Das Verhalten ist also ein ganz anderes wie bei den Uranylsalzen: Absorptions- und Emissionsprozeß scheinen weit unmittelbarer zusammenzuhängen, indem durch primäre Schwingungen einer bestimmten Orientierung auch nur eine ganz bestimmt orientierte Sekundärwelle ausgelöst wird. Dagegen sind auch hier wieder wie bei den Uranylsalzen die allerdings meist nur sehr qualitativ bekannten Emissionsspektren sehr stark vom Wassergehalt der Krystalle abhängig, fast für alle untersuchten Salze ändert sich die Fluoreszenzfarbe nach Austreiben des Krystallwassers durch Erhitzung. Die ursprünglich bläulichweiße Fluoreszenz des Bariumplatinicyanürs wird nach gelinder Erwärmung tiefblau, nach stärkerer Erwärmung goldgelb, wobei auch das Absorptionsspektrum sich stark verändert; ebenso schlägt die Fluoreszenzfarbe des Magnesiumplatinicyanürs nach Erhitzung von Rot nach Gelbgrün um, die des Strontiumplatinicyanürs von Blaugrün nach Ziegelrot, dann nach Gelbrot, zuletzt nach Grün usw.<sup>1</sup>. Die durch Erwärmung hervorgerufene Veränderung braucht dabei

<sup>1</sup> Wegen einer vollständigen Aufzählung s. KAISER IV, S. 1191ff.

nicht immer in einer Anhydrierung zu bestehen; es existieren zuweilen von demselben Salz mehrere vermutlich stereoisomere Modifikationen mit gleichem Krystallwassergehalt, aber in verschiedenen Krystallsystemen krystallisierend, die bezüglich ihrer Färbung und ihres Fluoreszenzvermögens sich stark voneinander unterscheiden. So findet L. A. LEVY drei Formen des Bariumplatincyanürs mit vier Krystallwassern  $[\text{BaPt}(\text{CN})_4 + 4\text{H}_2\text{O}]$ : zwei krystallinische und eine amorphe, von denen die erste, in der Durchsicht orange gefärbt, nur schwach, die zweite apfelgrüne sehr kräftig fluoresciert, während die amorphe, von ziegelroter Farbe, überhaupt keine Leuchtfähigkeit besitzt; nicht fluorescent ist schließlich noch eine weitere amorphe Modifikation mit nur zwei Krystallwassern. Durch Druck läßt sich die stark leuchtende grüne Modifikation in die rötliche amorphe überführen, ebenso durch längdauernde Radiumbestrahlung; durch rasche Erwärmung tritt Rekrystallisation ein unter gleichzeitiger Wiederherstellung der Leuchtfähigkeit (<sup>218</sup>) (d).

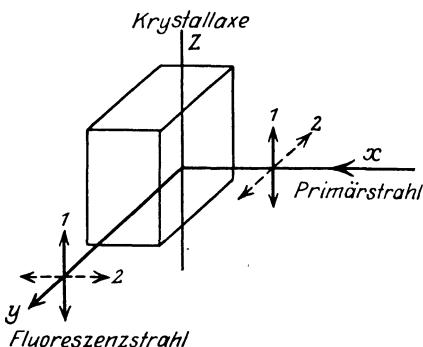


Abb. 75. Polarisierte Fluoreszenz des Magnesiumplatincyanürs.

Die Nachleuchtdauer ist für alle Platincyanüre bei Zimmertemperatur kurz, häufig kaum mit dem Phosphoroskop nachweisbar; meist tritt während des Nachleuchtens eine Farbänderung ein, d. h. das Emissionsspektrum besteht in Wahrheit aus mehreren Banden mit ungleicher Abklingungsgeschwindigkeit. Für Ammoniumplatincyanür hat DEWAR gezeigt, daß, wenn man es bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs einer erregenden Strahlung aussetzt, keinerlei Lumineszenz zu beobachten ist. Erhöht man aber nachträglich — ohne neuerdings zu erregen — im Dunkeln die Temperatur des vorher bestrahlten Krystalls, so wird nun die bei der Absorption aufgenommene und bei der tiefen Temperatur festgehaltene Energie in der Form heller Phosphoreszenzemission wieder abgegeben. Dies Verhalten ist typisch für die im folgenden Hauptabschnitt zu behandelnden Krystall-

phosphore, die durch Fremdatome aktiviert sind, und könnte also dafür sprechen, daß die Platincyaniure doch vielleicht in diese Klasse zu rechnen sein mögen.

## § 5. Andere anorganische Verbindungen.

Mit der gleichen Versuchsanordnung, die sie für die seltenen Erden verwandten, konnten STARK und STEUBING keine noch so schwache Andeutung von Fluoreszenz an Lösungen anderer Sulfate oder Chloride (Cu, Va, Mo, Fe, Ni, K, Co, Th, Ba) nachweisen (<sup>212</sup>). Dagegen sind fast alle gewöhnlichen Silicatgläser, auch wenn sie weder seltene Erden noch Uranylsalze enthalten, zu einer meist grünlichen oder bläulichen Fluoreszenz anzuregen, die bei Verwendung von „Filterultraviolett“ zwar meist nur lichtschwach ist, bei Bestrahlung mit kurzwelligerem Licht aber zuweilen der Lichtintensität von Urangläsern nicht nachsteht. Technische Gläser sind im Sinne der Phosphoreszenzchemie natürlich niemals frei von den verschiedensten metallischen Beimischungen zu betrachten, selbst wenn solche nicht absichtlich bei der Fabrikation zugesetzt werden; Mangan, Blei, Eisen usw. mögen je nachdem als die Träger der Lichtemission zu gelten haben; eine besonders kräftige orangegelbe Fluoreszenz zeigt das als Farbfilter viel verwandte Jenaer Gelbglas (<sup>196, 386</sup>).

Die meisten reinen Quarzgläser fluorescieren bei kurzwelliger ultravioletter Bestrahlung ebenfalls, in der Regel mit bläulichweißer, zuweilen mit grüner oder tief violetter Farbe; die Intensität der Lumineszenz ist für Gläser verschiedener Herkunft ganz ebenso wie bekanntlich auch ihre Ultraviolettdurchlässigkeit sehr ungleich: manche Proben, die schon die Hg-Linie 2537 merklich absorbieren, werden auch durch Licht dieser Wellenlänge zu kräftiger blauer Fluoreszenz erregt. Ursache für diese Differenz ist jedenfalls neben dem verschiedenen Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials auch die ungleiche bei der Aufbereitung des Glases in den verschiedenen Schmelzen verwandte Arbeitsmethode.

Nach Ansicht mancher Autoren ist allerdings die Fluoreszenzfähigkeit aller dieser Gläser durch eine beginnende Krystallisation verursacht, während an wirklich echten unterkühlten Flüssigkeiten weder durch Licht noch durch Kathoden- oder Röntgen-



strahlen irgendwelche Luminescenz erregt werden kann. Als Beweis hierfür wird das Verhalten einer abgeschreckten „Glas-träne“ angeführt, die in ihren äußersten Schichten keine Spur von Leuchten aufweist, im Innern dagegen, wo die Abkühlung langsamer erfolgt und daher eine größere Möglichkeit zum Eintritt von Krystallisationsprozessen gegeben ist, deutliche Fluorescenz zeigt; vorsichtiges Anwärmen erteilt auch den vorher nicht leuchtfähigen Teilen des Glastropfens Fluorescenzvermögen. Zusatz von Borsäureanhydrid, der die Krystallisation von Gläsern weitgehend verhindert bzw. die Stabilität des amorphen Zustandes erhöht, vermindert ihre Leuchtfähigkeit stark, selbst wenn sie mit Uranoxyd aktiviert sind. Selbst wenn diese Angaben nicht ganz gesichert sind, ist auf alle Fälle die Grenze zwischen solchen durch spurenweise Metallzusätze fluorescierenden Gläsern und den Krystallphosphoren keine allzu scharfe (*d*).

Erwähnt sei noch, daß die Fluorescenzstrahlung von Gläsern einschließlich der Uran- und Didymgläser bei polarisierter Erregung trotz großer „Zähigkeit“ des Lösungsmittels nicht oder doch nur sehr schwach polarisiert ist.

Schließlich existiert eine Anzahl anorganischer Verbindungen, die in festem Zustand durch Bestrahlung zur Fluorescenz erregt werden können, und von denen man nicht positiv weiß, daß ihre Luminescenzfähigkeit fremden Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Seitdem aber nach den ersten darauf hinweisenden Beobachtungen von VERNEUIL und BOISBAUDRAN für eine immer wachsende Zahl von Körpern, die früher als an sich fluorescent galten, festgestellt wurde, daß es tatsächlich allein auf die meist minimalen Fremdbeimischungen ankommt, ist in dieser Frage äußerste Vorsicht am Platze. Genannt sei hier mit allem Vorbehalt das Calciumwolframat und -molybdat (vgl. weiter unten) und ferner das „Silicon“ (Silicalhydroxyd:  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ ), dieses vielleicht mit noch größerer Unsicherheit, da es sich bei ihm nicht um eine wohldefinierte reine Verbindung, sondern stets um ein Gemisch verschiedener Oxydationsstufen handelt. Es ist das die Substanz, an der KAUTSKY und ZOCHER ihre Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und photochemischer Umwandlung durchgeführt haben<sup>1</sup>: sie kann durch ultraviolette Bestrahlung zur Emission einer intensiven grüngelben Luminescenz

<sup>1</sup> Siehe Kapitel VI, S. 192.

angeregt werden, die bei tiefen Temperaturen ziemlich lange nachleuchtet, bei Zimmertemperatur dagegen praktisch momentan abklingt; erwärmt man die bei  $-130^{\circ}$  erregte Verbindung nachträglich, so erfolgt ein kurz dauerndes helles Aufleuchten. Die Strahlung ist unabhängig von etwaiger Polarisation des Primärlichtes partiell polarisiert, was auf die anisotrope kristalline Struktur des Silicons zurückzuführen ist.

## Neuntes Kapitel.

# Durch Fremdatome aktivierte anorganische Phosphore (Krystallphosphore).

## § 1. Die Frage nach der krystallinischen Struktur der Phosphore.

Die in diesem Kapitel zu besprechenden Substanzen sind, was ihre Lumineszenzeigenschaften angeht, die am längsten bekannten und wohl auch in qualitativer und quantitativer Hinsicht am meisten durchforschten. Zu ihnen gehören sowohl zahlreiche synthetische Produkte, künstliche „Leuchtsteine“ oder „Leuchtfarben“ — darunter der älteste unter allen Phosphoren, der berühmte Bologneser Leuchtstein oder die zeitweise in der experimentellen Technik viel verwandte Balmainische Leuchtfarbe — als natürliche Mineralien, von denen der Flußspat durch sein Leuchtvermögen der ganzen Erscheinungsgruppe der Fluoreszenz ihren Namen gegeben hat. All diesen Körpern gemeinsam ist, daß sie aus einem an sich nicht fluoreszierenden anorganischen Grundmaterial bestehen, das durch geringe Beimengung eines gleichfalls anorganischen und an sich in kondensiertem Zustande nicht fluoreszierenden Stoffes (meist — aber nicht immer — einer Metallverbindung) „aktiviert“ wird: erst durch diese Aktivierung kommt der Phosphor zustande; es genügt dazu häufig schon ein Zusatz von  $10^{-4}\%$  und darunter. Solange die Methoden der chemischen Reinigung nicht hinreichend fortgeschritten waren, mußten, obwohl man bereits vielfache und ausführliche Rezepte für die Herstellung

künstlicher Leuchtsteine besaß, die Resultate der Präparation mehr oder weniger zufällig bleiben, da sie eben durch die zufälligen im Ausgangsmaterial enthaltenen fremden Bestandteile bedingt waren. Nur schrittweise sind diese Zusammenhänge durch die Arbeiten einer langen Reihe von Forschern (vor allem BECQUEREL, VERNEUIL, BOISBAUDRANS, E. WIEDEMANN) erkannt, systematisch sind sie von Lenard und seinen Mitarbeitern geklärt worden.

Ein besonderes Problem bietet die Frage nach dem Zustande, in dem sich das Grundmaterial und der aktivierende Zusatz befinden muß, um einen leuchtfähigen Phosphor zu ergeben. Ältere Autoren sprechen häufig von „festen Lösungen“, ohne hiermit wohl eine genau definierte Vorstellung zu verbinden. Neuerdings ist mehrfach und mit viel Überzeugungskraft die Ansicht vertreten worden, die typischen Phosphore hätten durchweg krystalline Struktur, die aktivierenden Atome müßten sich dem natürlichen Krystallgitter einfügen, und in der dadurch verursachten lokalen Verzerrung des Gitters bestehe gerade die spezifische Wirkung der Aktivierung (<sup>333, 572, 574</sup>). Zweifellos sind nun viele Phosphore nicht nur krystallisiert, sondern die gleichen Substanzen besitzen trotz fremden Zusatzes im amorphen (glasigen) Zustand keine Lumineszenzfähigkeit. Andererseits stehen aber LENARD und seine Schüler auf dem Standpunkt, daß die von ihnen in erster Linie untersuchten Phosphore (über „Lenardphosphore“ vergleiche den nächsten Paragraphen!) sicher nicht krystallinischen Bau besitzen, sondern als erstarrte Glasflüsse anzusehen sind. Es handelt sich dabei um Substanzen, deren Grundmaterial aus den Sulfiden, Oxyden oder Seleniden der Erdalkalimetalle bestehen, und die mit Hilfe irgendwelcher Flußmittel bei Temperaturen von etwa 1000° mit den aktivierenden Metallen zusammengeschmolzen sind. In der bei der Abkühlung erstarrenden glasigen Masse sollen außerordentlich komplexe Moleküle von besonders „sperriger“ Struktur sich bilden, die sogenannten „Zentren“, denen, falls sie ein Atom des wirksamen Metalls enthalten, der Körper seine Leuchtkraft verdankt. Da demnach die aktivierenden Atome nicht gleichmäßig in einem homogenen Medium verteilt sind, weist LENARD die Bezeichnung „feste Lösung“ für die Phosphore zurück. Auf den sperrigen Bau der Zentren schließt er in erster Linie aus der relativ geringeren Dichte der Phosphore, verglichen mit dem Grundmaterial in nicht

leuchtfähigem Zustand, und auf ihre Zerstörbarkeit durch einseitigen Druck, durch den sie ihre Leuchtfähigkeit verlieren, wobei gleichzeitig die Dichte zunimmt. Auf Einzelheiten dieser Anschauung soll weiter unten zurückgekommen werden; obwohl sie aber als heuristische Arbeitshypothese fraglos Bedeutendes geleistet hat und obwohl sie — freilich mit Hilfe immer neuer Zusatzannahmen — das reiche Beobachtungsmaterial sehr vollständig darzustellen vermag, muß man gegen ihre Richtigkeit heute doch sehr ernsthafte Bedenken geltend machen.

Die den Erdalkaliphosphoren in fast allen Dingen ähnlichen Zinksulfidphosphore (Sidotblende) besitzen auch nach Ansicht der LENARDSchen Schule krystallinische Struktur; zahlreiche andere aus Schmelzflüssen erstarrte aktivierte Verbindungen: Wolframate, Silicate usw., sind nur dann phosphorescent, wenn sich in ihnen vermittels der DEBYE-SCHERRERSchen Röntgenstrahlenanalyse Partien mit krystalliner Struktur nachweisen lassen; das Vorhandensein solcher Partien läßt sich aber nach derselben Methode stets auch in den nach LENARDS Vorschriften präparierten Erdalkalisulfidphosphoren feststellen, wenschon damit vielleicht nicht bewiesen ist, daß gerade die in dem Glasfluß eingebetteten Krystallite und nicht — wie nach LENARDS Meinung — die glasartigen Bestandteile die Träger der Phosphorescenz sind (575, 600). Für die Richtigkeit der ersteren Auffassung spricht entschieden der Umstand, daß beim Übergang vom Ca- zum Sr- und Ba-Oxyd die Phosphorausbildung immer mangelhafter wird, dem ganz parallel aber auch die Neigung der Oxyde zum Krystallisieren abnimmt. Bei Zumischung von wenigen Prozent seltener Erdoxyde läßt sich BaO überhaupt nicht mehr krystallisieren: dem entspricht, daß es nicht gelingt, mit seltenen Erden aktivierte Bariumoxydphosphore herzustellen (vgl. Tab. 41). Umgekehrt wirken die von LENARD bei der Präparation seiner Phosphore stets verwandten Zusatzsalze fördernd für die Krystallisation: sie lassen sich daher am leichtesten entbehren beim ZnS, das, wie schon SIDOT gezeigt hat, beim Sublimieren in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff oder schwefeliger Säure sich in gut leuchtenden Krystallen kondensiert; doch gelang es TIEDE und seinen Mitarbeitern, durch Schmelzen im Druckofen auch aus den Erdalkalisulfiden ohne Anwendung von Flußmitteln Phosphore zu erhalten, die freilich, was Helligkeit und Dauer des Nachleuchtens

angeht, den nach der LENARDSchen Methode präparierten in der Regel nicht gleichkommen. Betrachtet man demgemäß den krystallinen Bau als Vorbedingung für die Leuchtfähigkeit, so hat man die „Druckzerstörung“ der Phosphore anzusehen als verursacht durch die gleichzeitige Zerstörung der Krystallstruktur; und die — tatsächlich beobachtete — mögliche Regeneration druckzerstörter Phosphore durch gelinde Erwärmung wäre dann zu erklären durch die eintretende Rekrystallisation, gerade wie das beim Bariumplatincyannür nachgewiesen werden konnte (<sup>586</sup>)<sup>1</sup>. — Weiterhin ist nach den ausführlichen Untersuchungen von GUDDEN und POHL und ihren Mitarbeitern die lichtelektrische Leitfähigkeit zwar eine sehr viel verbreitetere Eigenschaft von Krystallen als das Phosphoreszenzvermögen; wo aber dieses vorhanden ist, ist es immer aufs engste mit jenen verknüpft, in der spektralen Erregungsverteilung sowohl als im ganzen zeitlichen Verlauf der Prozesse, in ihrer Temperaturabhängigkeit usw., so daß also die lichtelektrische Leitfähigkeit als notwendige, wenn auch nicht hinreichende Voraussetzung der Phosphoreszenzfähigkeit zu gelten hat, und somit wenn die eine, dann auch die andere an den krystallinen Bau der Substanz gebunden ist. Schließlich muß in diesem Zusammenhang noch auf die Existenz phosphoreszenzfähiger „echter Gläser“ und auf das über sie im vorangehenden Kapitel Gesagte hingewiesen werden, insbesondere auf den dort ausgesprochenen Zweifel, inwieweit es nicht selbst bei ihnen sich um einen Anfang von Krystallisation handeln könnte.

## § 2. Zusammensetzung der Lenardphosphore.

Da LENARD<sup>2</sup> für die hier zu behandelnden Substanzen als erster wirklich brauchbare und nach Belieben reproduzierbare Präparationsmethoden angegeben und ihre durch die Präparationsweise bedingten individuellen Eigenschaften bestimmt hat, scheint ihre Bezeichnung als „Lenardphosphore“ berechtigt, obwohl sie schon viel früher bekannt und auch Gegenstand zahlreicher Unter-

---

<sup>1</sup> Vgl. S. 259. Auch für ZnS-Phosphore hat GUNTZ als Begleiterscheinung der „Druckzerstörung“ bzw. Regeneration der Leuchtfähigkeit die Zerstörung der Krystallide bzw. die Rekrystallisation unterm Mikroskop wirklich beobachtet.

<sup>2</sup> Vgl. Fußnote S. 162.

suchungen waren. Der älteste Lenardphosphor ist wie schon gesagt, der Bologneser Leuchtstein, nach unserer heutigen Kenntnis ein durch nicht näher definierte Zusätze aktiviertes Bariumsulfid. Die von LENARD und KLATT zunächst untersuchten „Erdalkalisulfidphosphore“ bestehen aus dem Sulfid des betreffenden Erdalkalimetalls (Ca, Sr, Ba), dem eine minimale Menge eines Schwermetalls beigemischt und das in der Regel mit diesem in einem indifferenten und farblosen Flußmittel ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaCl,  $\text{CaF}_2$  usw.) zusammengeschmolzen ist. Das Sulfid wird durch Erhitzung des Sulfats auf ca.  $1000^\circ$  gewonnen, dabei kann ohne Einfluß auf die Leuchtfähigkeit bis zu 75% des Ausgangsmaterials als Sulfat erhalten bleiben, das dann offenbar nur als „Füll-

Tabelle 40. Lichtsumme eines CaS-Phosphors bei gleichem Bi-Gehalt und verschiedener Präparation.

	Zusammensetzung des Füllmaterials in %			Lichtsumme
	CaSO <sub>4</sub>	CaS	CaO	
Gewöhnliche Präparation aus CaSO <sub>4</sub>	39	61	0	252
	75	25	0	232
	89	11	3	4
Reines CaSO <sub>4</sub> . . . . .	100	0	0	0

material“ zwischen den einzelnen eigentlich lumineszenzfähigen Partien dient (Tab. 40). Wird die Erhitzung nicht unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt, so wird eine teilweise Überführung des Sulfats in Oxyd kaum zu vermeiden sein, und diese soll nach A. GUNTZ (zum mindesten für das ZnS) die Emissionsbanden wesentlich modifizieren. Im übrigen sind Dauer und Temperatur der Erhitzung von maßgebendem Einfluß auf die Eigenschaften des Phosphors, worauf später zurückgekommen werden soll.

In der weiteren Entwicklung zeigte es sich, daß im Phosphor an die Stelle der Erdalkalimetalle eine beträchtliche Anzahl anderer Elemente treten kann, soweit sie schwach gefärbte Sulfide zu bilden vermögen: zunächst aus der 2. Vertikalreihe des periodischen Systems noch Magnesium, Beryllium, Zink, nicht aber Quecksilber und Cadmium, deren Sulfide ziemlich dunkle Eigenfarbe aufweisen (332, 334). Vom CdS existieren allerdings zwei Modi-

fikationen, die eine dunkel, rötlichbraun, die andere heller gelb: während die erste überhaupt nicht lumineszenzfähig ist, zeigt die zweite bei Aktivierung mit Cu eine schwache rötliche Phosphoreszenz von geringer Dauer. Auch läßt sich in Ca-Sulfidphosphoren das Ca bis zu 30% durch Cd ersetzen; bei höherem Cd-Gehalt gewinnt die Substanz eine dunkelgelbe Körperfarbe und verliert ihr Leuchtvermögen<sup>(425)</sup>. Gut leuchtende Phosphore lassen sich ferner herstellen aus den Sulfiden des Natrium und Rubidiums — für Kalium, Lithium und Caesium konnten bislang gewisse technische Schwierigkeiten noch nicht überwunden werden<sup>(598)</sup>.

Daß ebenso wie aus den Sulfiden auch aus den Seleniden und Oxyden der Erdalkalien nach derselben Präparationsmethode Phosphore von ähnlichen Eigenschaften erhalten werden können, war schon BOISBAUDRAN bzw. BECQUEREL bekannt; ihre genaue Erforschung verdankt man aber auch erst der LENARDSchen Schule. Dient als Ausgangsmaterial ein Carbonat, so wird dieses beim Glühen in Oxyd überführt — ebenso wie die Sulfate in Sulfid<sup>(172, 199)</sup>.

Als Beispiele für die Zusammensetzung von Lenardphosphoren mögen aus einer sehr großen Zahl<sup>1</sup> die folgenden in ihrer „normalen“ Konzentration dienen:

1 g CaBi + 0,00024 g Bi + 0,05 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,03 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + 0,02 g CaF<sub>2</sub> (CaBi-Sulfidphosphor),

1 g CaSO<sub>4</sub> + 0,0004 g Sb + 0,2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,06 NaCl (CaSb-Sulfidphosphor),

1 g ZnS + 0,0001 g Cu + 0,01 g NaCl (ZnCu-Sulfidphosphor),

1 g SrCO<sub>3</sub> + 0,0001 g Bi + 0,06 g MgF<sub>2</sub> (SrBi-Oxydphosphor),

1 g BaSe + 0,0005 g Pb + 0,5 g Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (BaPb-Selenidphosphor).

Die den einzelnen Phosphoren beigefügten abgekürzten Bezeichnungen bedürfen keiner näheren Erläuterung; die Zusatzsalze, die in den LENARDSchen Arbeiten auch manchmal noch im Namen des Phosphors mit angegeben wurden, können im allge-

<sup>1</sup> Vollständige Aufzählung aller bisher dargestellten Lenardphosphore mit Angaben über die Präparation findet man im Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie Jg. IV. H. 2, S. 327 ff. (Artikel von R. TOMASCHEK: Darstellung und Untersuchung phosphoreszierender Stoffe.)

meinen weggelassen werden, da sie wohl einigen Einfluß auf bestimmte Eigenschaften der Phosphore besitzen, nicht aber eine ausschlaggebende Rolle für das Wesen der Phosphoreszenzfähigkeit spielen; es folgt dies schon daraus, daß man sie nicht nur bei geeigneter Präparationsweise (Schmelzen im Druckofen) ganz entbehren kann, sondern daß sie sich auch aus den nach den LENARDschen Vorschriften hergestellten ZnS-Phosphoren auswaschen lassen, ohne daß hierdurch das Leuchtvermögen beeinträchtigt wird (233).

Über die zur Aktivierung der verschiedenen Grundmaterialien geeigneten Metalle gibt die Tab. 41 Aufschluß. Die „normale“

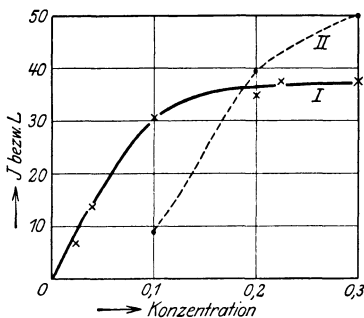


Abb. 76. Abhängigkeit der Lumineszenzstärke von der Konzentration (CaBi-Phosphor nach LENARD). I Nachleuchten, gemessen durch die Lichtsumme L. II Fluoreszenzhelligkeit während der Erregung.

Konzentration der wirksamen Metalle ist für jeden Phosphor empirisch festgestellt als die für das Nachleuchten günstigste: auf sie wird bei anderer Zusammensetzung des Phosphors Bezug genommen (0,1 normal, 0,02 normal usw.). Die Lumineszenzhelligkeit nimmt zunächst bei kleinem Metallgehalt linear mit diesem zu, wird dann über einen ziemlich großen Konzentrationsbereich annähernd konstant. Gleichwohl ist die Festsetzung einer „günstigsten“ Konzentration

ziemlich willkürlich, da sie für langes Nachleuchten immer bei wesentlich kleineren Werten liegt als für kurzes oder für das Momentanleuchten (Abb. 76). In einem 0,01 normalen CaBi-Phosphor ist das Auftreten eines Momentanprozesses überhaupt kaum zu beobachten, in 0,1 normalen dagegen trägt der Dauerprozeß nur noch etwa 10% zur totalen Lumineszenzhelligkeit während der Erregung bei. Es gibt Fälle, bei denen der Momentanprozeß erst für eine 1000mal größere Metallkonzentration sein Optimum erreicht als der von LENARD fast ausschließlich untersuchte Dauerprozeß, woraus sich manche in der Literatur zu findenden scheinbaren Widersprüche erklären (24). Schließlich liegt selbst im Dauerleuchten verschiedener Banden eines Phosphors das Optimum bei ungleichen Konzentrationen:



im CaS wird bei Zusatz von wenig Cu zunächst eine grüne, erst bei sehr viel mehr Cu auch eine blaue Emissionsbande stark ausgebildet. Übersteigt jedoch die Menge des dem Grundmaterial zugesetzten wirksamen Metalls ein gewisses Maß (im allgemeinen die Größenordnung 1%), so verliert die Substanz vollständig ihren Charakter als Phosphor und ist nicht mehr leuchtfähig. In die folgende Tabelle 41 sind nur solche Phosphore aufgenommen, deren Eigenschaften eingehend untersucht und die in allen wirksamen Bestandteilen vollkommen bekannt sind; die einzigen Ausnahmen bilden — ihrer typischen Bedeutung halber —

Tabelle 41. Zusammenstellung der bisher untersuchten Lenardphosphore.

Grundmaterial	Wirksames Metall																	
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Pb	Bi	U
ZnS	Mn	-	Co	+	Cu	-	Ag	-	-	-	-	-	Sm	-	-	Pb	Bi	U
CaS	Mn	+	+	Ni	Cu	(Zn)	Ag	Sn	Sb	-	Pr	Nd	Sm	+	(Tb)	Pb	Bi	+
SrS	Mn	+	+	No	Cu	Zn	Ag	+	+	-	Pr	Nd	Sm	+	-	Pb	Bi	+
BaS	+	-	-	+	Cu	+	+	+	+	-	-	-	Sm	+	-	Pb	Bi	+
MgS	Mn	-	-	-	+	-	-	-	Sb	Ce	Pr	+	Sm	Gd	-	-	Bi	+
BeS										?								
NaS	-	Fe	-	-	Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RbS										?								
CaO	Mn	+	-	-	Cu	-	-	-	-	-	(Pr)	(Nd)	Sm	+	Tb	Pb	Bi	-
SrO	Mn	-	-	-	Cu	-	-	-	-	-	(Pr)	(Nd)	Sm	+	Tb	Pb	Bi	-
BaO	+	-	-	-	Cu	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	Pb	Bi	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sm	-	-	-	-	-
BeO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sm	-	-	-	-	-
CaSe	-	-	-	-	Cu	Zn	-	-	Sb	-	-	-	-	-	-	Pb	Bi	-
SrSe	Mn	-	-	-	Cu	Zn	Ag	-	Sb	-	-	-	-	-	-	Pb	Bi	-
BaSe	-	-	-	-	Cu	Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pb	Bi	-

der Beryllsulfidphosphor, über den nur eine kurze vorläufige Mitteilung publiziert wurde, und der Rubidiumsulfidphosphor, der seine Leuchtfähigkeit einem unbekanntem, entweder schon im Ausgangsmaterial enthaltenen oder bei seiner recht schwierigen Präparation in die Masse eingedrungenen aktivierenden Metall verdanken dürfte.

Die Lücken in der Tabelle sind teilweise wohl zufällig, indem nicht für jedes Grundmaterial alle wirksamen Metalle durchprobiert wurden; wo aber eine Lücke durch ein + gekennzeichnet ist, ist ausdrücklich von einem Forscher bemerkt worden, daß es ihm mit der betreffenden Kombination nicht gelungen sei, einen leuchtfähigen Phosphor herzustellen; wird der Phosphor

als nur sehr schwach nachleuchtend angegeben, so ist das wirk-  
same Metall in Klammern gesetzt. Eine klare Regelmäßigkeit  
ist nicht zu erkennen; von den Erdalkalien gibt Ca mit den  
meisten wirksamen Metallen gute Resultate, etwas weniger Sr,  
am wenigsten Ba. Andererseits ist unter den wirksamen Metallen  
stets phosphorbildend das Bi, ihm kommen nahe Pb, Cu und Mn,  
von denen das letzte jedoch bei den Bariumphosphoren versagt,  
während Cu ausdrücklich als im Magnesiumsulfid unwirksam  
hervorgehoben wird. Besonders auffallend ist das ungleiche Ver-  
halten der seltenen Erdmetalle, die sich doch sonst in optischer  
und chemischer Beziehung so sehr ähnlich sind: allein das Sama-  
rium gibt in allen Verbindungen (mit Ausnahme des BaO) stets  
phosphoreszierende Präparate; Neodym, das in manchen Phos-  
phoren gut leuchtet, erteilt dem Magnesiumsulfid keine Lumines-  
zenzfähigkeit, während umgekehrt wieder Gadolinium unter allen  
untersuchten Fällen nur im Magnesiumsulfid wirksam ist<sup>(335, 605, 606)</sup>.  
Fe wurde ausschließlich im NaS-Phosphor als geeignetes Metall  
zur Phosphoreszenzzentrenbildung gefunden, aber nur bei Kon-  
zentrationen, die noch mindestens 100mal kleiner waren als die  
sonst in gut nachleuchtenden Lenardphosphoren verwandten.  
In vielen, an sich leuchtfähigen Phosphoren wird durch die  
spurenweise Anwesenheit von Eisensalzen das Leuchtvermögen  
vollkommen unterdrückt<sup>(394)</sup>.

Auch kommt es häufig vor, daß in einem Phosphor, der mit  
einem bestimmten Metall aktiviert ist und die für dasselbe charak-  
teristischen Emissionsbanden aussendet, diese verschwinden und  
durch die Banden eines anderen Metalles ersetzt werden, das in  
noch so geringer Konzentration dem Phosphor zugesetzt wird.  
Solche „verdrängende“ Wirkung kommt in erster Linie manchen  
seltenen Erden zu, und zwar sowohl gegenüber beliebigen Metallen  
als auch gegenüber anderen seltenen Erden: setzt man z. B.  
einem mit Mangan aktivierten CaO-Phosphor Samarium oder  
Thulium zu, so treten an Stelle der vorherrschenden für das  
Mangan kennzeichnenden gelblichroten verwaschenen Emissions-  
banden ausschließlich die linienartigen engen Banden der seltenen  
Erdmetalle in der Phosphoreszenz hervor; ist das zur Aktivierung  
von CaO verwandte Neodym nur mit den geringsten Resten von  
Samarium verunreinigt, so erhält man ausschließlich das Phos-  
phoreszenzspektrum des letzteren; dasselbe gilt für Yttrium, das

Spuren von Terbium enthält, während das nämliche Yttriumpräparat in  $\text{CaF}_2$  (das gleichfalls im weiteren Sinne zu den Lenardphosphoren zu rechnen ist) die Emission der typischen Yttriumbanden ohne jede Andeutung der Terbiumbanden verursacht (501). Andererseits ergeben manche Kombinationen von wirksamen Metallen auch richtige „Mischphosphore“, in denen sich die Emissionsspektren beider Komponenten superponieren, wie z. B. Cu und Mn in  $\text{CaS}^1$  oder Praseodym und Europium in  $\text{CaO}$  (606). Eine Sonderdarstellung glaubte LENARD früher dem  $\text{ZnS}$  zuschreiben zu müssen, indem es keiner besonderen Aktivierung bedürfe, sondern in ihm bei der Präparation freiwerdende Atome des Zn selbst die Rolle des wirksamen Metalls übernehmen könne; neuere Versuche haben aber gezeigt, daß derartige Präparate immer noch letzte Spuren von Cu als Verunreinigung enthielten, und daß nach deren Beseitigung auch die Leuchtfähigkeit verschwindet (334, 337).

Eine vollständige Erklärung für die ungleiche Eignung der Metalle zur Aktivierung verschiedener Grundmaterialien fehlt noch. Weder mit Hinsicht auf die chemischen Verwandtschaften noch auf die Ähnlichkeit der Atomvolumina lassen sich klare Beziehungen erkennen; einige Wahrscheinlichkeit hat vielleicht die von SCHLEEDE vertretene Hypothese, daß die „Gitterfremdheit“ des aktivierenden Metalls Voraussetzung für die Phosphoreszenzfähigkeit ist; d. h. das Sulfid des Metalls muß, um in einem Sulfidphosphor wirksam zu sein, einem andern Krystallgittertypus angehören als das Sulfid des Grundmaterials, damit durch die Einlagerung eine Verzerrung oder Störung des Gitters entstehe. So ist das Cd (das als natürliches Sulfid hexagonal kristallisiert) brauchbar zur Aktivierung der kubischen Erdalkalisulfide, nicht aber des seinerseits hexagonalen  $\text{ZnS}$ . Freilich ist auch diese Hypothese nur für einige günstig ausgesuchte Beispiele ausreichend, es gibt zahlreiche Fälle, wo sie versagt, so die schon erwähnte Verschiedenheit in der Wirksamkeit der seltenen Erden; auch müßte z. B. das ja auch phosphoreszenzfähige kubische  $\text{ZnS}$  durch  $\text{CdS}$  aktiviert werden, was durchaus nicht der Fall zu sein scheint (572, 574).

Schließlich ist in der Tab. 41 nicht mit aufgeführt das Siliciumsulfid, das prinzipiell auch in die Reihe der typischen Lenardphosphore einzuordnen wäre, aber von allen anderen sich dadurch

<sup>1</sup> Vgl. Abb. 79 auf S. 284.

unterscheidet, daß es als einziger Sulfidphosphor durch Kohlenstoff, und zwar soweit bis jetzt bekannt, ausschließlich durch Kohlenstoff aktiviert werden kann. Aus diesem Umstand zieht TIEDE den Schluß, daß neben der „genügenden“ Gitterfremdheit doch auch wieder die chemische Verwandtschaft zwischen Silicium und Kohlenstoff dieses geeignet mache, um als phosphoreszenzerregendes Element in das  $\text{SiS}_2$ -Gitter einzutreten (<sup>601</sup>).

### § 3. Die verschiedenen Erregungsprozesse von Lenardphosphoren und LENARDS Zentrentheorie.

Ein beliebiger Phosphor mit gegebenem Grundmaterial und gegebenem wirksamen Metall hat in der Regel mehrere unabhängige Emissionsbanden bzw. Emissionsbandengruppen, die wir nach LENARDS Vorgang mit den Buchstaben des griechischen Alphabets bezeichnen ( $\text{CaCuS-}\alpha$ -Bande usw.); dabei ist eine einheitliche Bande (bzw. Gruppe) definiert als „Komplex emittierter Wellenlängen, welche gemeinsame Eigenschaften besitzen in bezug auf Temperatur, Erregbarkeit durch bestimmte Wellenlängen, Schnelligkeit des An- und Abklingens sowie auf das Erscheinen oder Nichterscheinen je nach den Präparationsbedingungen“ (Natur des Flußmittels, Glühdauer und -temperatur u. dgl.). Jede dieser Banden kann auf dreierlei Weise erregt werden: als „Momentanprozeß“, dem eine sofort verlöschende Fluoreszenz entspricht, als „Dauerprozeß“ mit langsam abklingender Phosphoreszenz und als „Ultraviolettprozeß“, der ein sehr viel kürzeres Nachleuchten auslöst und dessen Dauer mit abnehmenden Wellenlängen des erregenden Lichtes allmählich ansteigt.

Experimentell lassen sich die einzelnen Prozesse mit den zugehörigen Erregungsverteilungen leicht nach der STOKESSchen Methode feststellen, indem man auf eine flächenhaft ausgebreitete Schicht der phosphoreszierenden Substanz ein kontinuierliches Spektrum als erregendes Licht projiziert: bei den Wellenlängen, die den Momentanprozeß hervorrufen, erhält man sofort mit dem Einsetzen der Belichtung voll beginnende und auch mit ihr verschwindende Fluoreszenzemission der zu untersuchenden Bande; dem überlagern sich im Spektrum Stellen mit stark ausgebildetem Nachleuchten, während sich im Ultraviolett ein Gebiet anschließt,

in dem die Lichtemission zwar nicht momentan verlöscht, aber auch bei weitem nicht so lange anhält wie an den Stellen der Dauererregung. Die so gefundenen Erregungsverteilungen bestehen für den Momentanprozeß aus flachen verwaschenen Banden, die meist vom Ultraviolett bis ins Blau hineinreichen, für den Dauerprozeß aus einer Reihe wohldefinierter selektiver Maxima (der schon erwähnten  $d$ -Maxima der „erregenden Absorption“), während die Erregung des Ultraviolettprozesses nach kürzeren Wellen zu an Intensität stetig anwächst.

Der Momentanprozeß ist innerhalb weiter Grenzen von der Temperatur fast unabhängig, seine Helligkeit nimmt mit fortschreitender Abkühlung meist ein wenig zu, erst bei starker Erwärmung (gewöhnlich oberhalb  $400^\circ$ ) verschwindet er. Der Dauerprozeß dagegen (und mit ihm parallel gehend der im ganzen weniger untersuchte Ultraviolettprozeß) ist immer nur innerhalb eines ziemlich engen Temperaturbereiches zu beobachten, der im allgemeinen für jede Bande eines Phosphors 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, Abb. 78, S. 283, sowie den meisten anderen „ $\delta$ -Banden“ der LENARDschen Bezeichnungsweise), während es in anderen Fällen erst bei tiefen Temperaturen („Kältebanden“ wie CaBiS  $\beta$ ), ja manchmal erst unter  $-180^\circ$  auftritt. Bei Temperaturen, die außerhalb des für das Nachleuchten günstigen Intervalls liegen, im „unteren“ und im „oberen Momentanzustand“, fehlt die betreffende Bande im Phosphoreszenzspektrum vollständig, und ihre Emission kann ausschließlich als Momentanprozeß hervorgerufen werden, was schon in der ganz anderen Erregungsverteilung zutage tritt.

Zwischen dem oberen und dem unteren Momentanzustand besteht ein prinzipieller Unterschied: im ersten ist nicht etwa nur die Abklingungsdauer der Phosphoreszenz eine äußerst kurze geworden, sondern die  $d$ -Maxima der erregenden Absorption sind vollständig verschwunden. Im zweiten dagegen, der anscheinend für alle Phosphore bei der Temperatur des festen Wasserstoffs erreicht ist, wird die phosphoreszenzerregende Strahlung gerade so absorbiert wie im Dauerzustande, doch bleibt sie in potentielle Energie verwandelt und wird nicht wieder verausgabt. Es ist daher in diesem Zustand besonders leicht, auch bei geringer

Intensität des Primärlichtes „volle Erregung“ zu erzielen und so die allmähliche Abnahme der erregenden Absorption zu verfolgen. Solange die tiefe Temperatur erhalten bleibt, ändert sich dann am Zustand des Phosphors nichts mehr, gleichviel ob er weiter mit erregendem Licht bestrahlt oder im Dunkeln aufbewahrt wird. Erhöht man aber die Temperatur, so wird, sobald die untere Grenze des Dauerzustandes überschritten ist, die aufgespeicherte Energie allmählich wieder frei, und die Emission der Phosphoreszenz 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 kehrt erst zurück, wenn die ursprüngliche Erregungstemperatur wiederhergestellt wird. So hat die Bande  $\beta$  eines SrNi-Sulfidphosphors ihren Dauerzustand zwischen  $+10^\circ$  und  $+200^\circ$ ; ist die Temperatur während der Erregung dieser Bande  $+180^\circ$ , so verschwindet die Phosphoreszenz, die bei konstant gehaltener Temperatur gleichmäßig abgeklungen wäre, bei Abkühlung auf Zimmertemperatur sofort und tritt bei abermaliger Erwärmung auch bei Zwischentemperaturen nicht mehr auf, sondern erst, wenn wieder  $+180^\circ$  erreicht sind, worauf die Abklingung ihren gewöhnlichen, durch die Abkühlung unterbrochenen Verlauf nimmt. Danach sind Dauer- und Momentanzustände einer Bande nicht absolut definiert, sondern es existieren noch einmal differenzierte Prozesse im Phosphor oder verschiedenartige Teile des Phosphors, für die der Dauerzustand auf ein sehr viel engeres Temperaturintervall beschränkt ist, und erst das Integral über all diese Intervalle ist es, was man den Dauerzustand der Bande nennt: in dem Beispiel der SrNiS- $\beta$ -Bande werden nur die Teilprozesse als Phosphoreszenz angeregt, die gerade bei  $180^\circ$  ihren Dauerzustand besitzen, während für alle anderen dann schon der obere oder noch der untere Momentanzustand besteht: diese können entweder überhaupt keine Energie aufspeichern oder sie bei Temperaturen unter  $180^\circ$  nicht emittieren; jene aber werden, sobald die Temperatur wesentlich unter  $180^\circ$  sinkt, auch in den unteren Momentanzustand versetzt und scheiden ihrerseits für die Phosphoreszenzemission aus. Aus dem allen folgt natürlich, daß die drei Temperaturzustände für eine Bande nicht

scharf gegeneinander abgegrenzt sind, sondern mehr oder weniger stetig ineinander übergehen. Da das Dauerleuchten einer Bande aus einer großen Zahl von Prozessen mit verschiedenen Temperaturlagen besteht, so erklärt sich daraus auch, daß bei einer gegebenen Temperatur die Abklingung nicht als ein einfacher Vorgang erscheint, sondern sich nur durch Überlagerung einer großen Zahl von  $e$ -Funktionen darstellen läßt.

Die nebeneinander bestehenden einzelnen Banden eines Phosphors sind im wesentlichen — nämlich abgesehen von dem Umstande, daß durch die  $d$ -Maxima der einen denen der anderen ein Teil des erregenden Lichtes „wegabsorbiert“ werden und diese daher relativ zurückgedrängt werden kann — voneinander unabhängig. Nicht nur hat jede Bande ihre charakteristischen Erregungsverteilungen und Temperatureigenschaften, sondern für jede Bande wird auch gesondert Energie aufgespeichert, die unter keinen Umständen von einer anderen Bande verausgabt werden kann. Denn wenn ein Phosphor zwei Emissionsbanden besitzt, deren Dauerzustand bei verschiedenen Temperaturen liegt, und wenn er bei einer Temperatur, die für beide Banden dem unteren Momentanzustand entspricht, mit weißem Licht voll erregt wird, so wird, falls man ihn nun bis auf die Temperatur des Dauerzustandes der „kälteren“ Bande erwärmt, nur 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 zu ihrem Dauerzustand erwärmt wird, d. h. die für die zweite Bande aufgenommene Energie kann nicht durch den der Emission der anderen Bande entsprechenden Prozeß verbraucht werden.

Die außerordentliche Vielfältigkeit der möglichen Prozesse zeigt, daß ein durch seine Bestandteile und Präparation definierter Phosphor im allgemeinen keineswegs ein einheitliches Gebilde sein kann, vielmehr verhält er sich so, als ob er aus vielen Elementen mit teilweise ähnlichen, teilweise aber auch ganz verschiedenen Eigenschaften zusammengesetzt wäre. LENARD nennt diese Elemente Zentren, er stellt sich darunter Molekül vor, die von sehr ungleicher Größe, zuweilen viele 1000 Atome enthalten können, darunter aber in der Regel nur ein Atom des wirksamen Metalls. Auch bei Fehlen eines wirksamen Metalles sollen sich

derartige Zentren in den Erdalkalisulfiden ausbilden können, wie aus der auch dann vorhandenen „Druckzerstörbarkeit“ unter gleichzeitiger Verfärbung gefolgert wird; leuchtfähig wird das Zentrum aber erst, wenn in ihm ein Schwermetallatom gebunden ist<sup>(116)</sup>. Die ungefähre Zusammensetzung eines solchen aktivierten Zentrums ist nach der durch TOMASCHEK etwas modifizierten LENARDSchen Anschauung gegeben durch Strukturformeln der Art: = Ca = S = Ca = S = Ca =, wobei die Gesamtheit der



Ca-S-Ca-Kette eventuell einen geschlossenen Ring bilden mag; der Vorgang bei der Phosphoreszenzerregung wäre dann der, daß durch die Lichtabsorption ein Photoelektron von dem als „Brücke“ funktionierenden S-Atom abgetrennt würde, daß dadurch ein Elektron des Metallatoms in eine andere Lage gebracht wird, und daß beim Ersatz des vom Brückenatom abgetrennten Elektrons das Elektron des Metalls in seine Normallage zurückkehrt, was die Lichtemission zur Folge hat<sup>(604, 605)</sup>.

Die Zentren sind teilweise nur dadurch voneinander verschieden, daß ihre Stabilität im erregten Zustande eine ungleiche ist, also auch die ihnen zukommende Abklingdauer bzw. deren Temperaturabhängigkeit, und zwar soll hierfür die Größe der Zentrenmoleküle maßgebend sein. Diese Vorstellung scheint allerdings nur dann auf Geschlossenheit Anspruch machen zu können, wenn man annimmt, daß auch das losgelöste „Photoelektron“ im Inneren des Zentrenmoleküls verbleibt, wie das tatsächlich der ursprünglichen LENARDSchen Theorie entspricht; dann aber ist es wohl schwer verständlich, wie die Phosphoreszenzerregung mit dem Auftreten eines lichtelektrischen Leitvermögens in Verbindung gebracht werden kann. Verläßt dagegen das Photoelektron nicht nur seine Ruhelage im Zentrum, sondern das Zentrum selbst, so kann man nicht durch die hohe „Energieisolation“, die für das Innere eines großen Zentrums angenommen wird, die Länge der Zeit erklären, die ein anderes von außen kommendes Elektron braucht, um in die Lücke einzurücken. — Nach F. SCHMIDT soll auf Grund noch weiter ins einzelne durchgeführte Überlegungen, auf die hier nicht eingegangen werden kann, auch die ausleuchtende Wirkung äußerer elektrischer Fehler auf die



„großen“ Zentren langer Dauer stärker sein als auf die kleineren, in Übereinstimmung mit der von ihm gemachten Beobachtung, daß dieser Ausleuchtungseffekt erst längere Zeit nach Beendigung der Erregung beträchtliche Werte annimmt (577).

Neben den Dauerzentren verschiedener Größe existieren aber noch „Momentanzentren“, die zwar dieselben Emissionsbanden aufweisen, aber andere Absorptionsfrequenzen (die „Momentanerregungsbanden“) besitzen und so auch von den am schnellsten abklingenden „kleinsten“ Dauerzentren prinzipiell verschieden sind; worin dieses charakteristische Unterscheidungsmerkmal besteht, darüber scheint keine besondere Hypothese vorzuliegen.

Dagegen ist nachgewiesen, daß bei geringem Gehalt an wirksamem Metall sich fast nur Zentren großer Dauer bilden — bzw., da ja die Zentrenmoleküle schon im Grundmaterial vorhanden sind, sich die Metallatome zunächst an die großen Zentrenmoleküle anlagern; je größer die Metallkonzentration, desto zahlreicher werden nicht nur absolut, sondern auch relativ die Zentren kleinerer Dauer, bis zuletzt

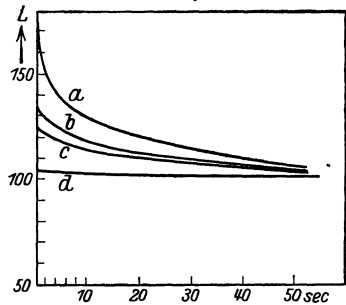


Abb. 77. Abklingung eines CaBi-Sulfid-phosphors bei verschiedenem Bi-Gehalt.  
*a* 5,0 normal, *c* 0,1 normal,  
*b* 1,0 normal, *d* 0,01 normal.

die Momentanzentren bei weitem überwiegen: in diesem Falle geht die Leuchtintensität mit dem Aussetzen der Primärerregung auf einen Bruchteil der Fluoreszenzhelligkeit herunter und klingt dann auch weiter ziemlich schnell ab, so daß sie schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit diejenige eines Phosphors, der bei kleinem Metallgehalt fast nur Zentren großer Dauer enthält, nicht mehr übertrifft (Abb. 77) (469).

Für den „Ultraviolettprozeß“ ist die LENARDSche Theorie nicht genötigt, eine besondere Gattung von Zentren anzunehmen, vielmehr soll hier nur der auf die normalen Dauerzentren wirkende Erregungsmechanismus ein anderer sein als im Dauerprozeß: das Licht löst nicht in den Zentren selbst, sondern im Füllmaterial Photoelektronen aus, und diese wirken sekundär ebenso wie von außen einfallende Kathodenstrahlen auf die Zentren, wenn sie auf solche treffen. Es entspricht dies also genau der von GUDDEN

und POHL für die lichtelektrische Leitung in Phosphoren übernommenen Vorstellung, derzufolge sich die von der Fremdfärbung (den Zentren) herrührenden selektiven Maxima der lichtelektrischen Erregbarkeit und die dem Grundmaterial (etwa ZnS) eigentümliche nach kurzen Wellen stetig ansteigende Erregungsbande additiv superponieren (vgl. Abb. 52, S. 181).

Die Zentren, denen die verschiedenen Emissionsbanden eines Phosphors angehören, sollen sich durch die ungleiche Wertigkeit, mit denen das aktivierende Atom gebunden ist, unterscheiden<sup>1</sup>. Aber auch noch unter den Dauerzentren einer bestimmten Emissionsbande muß — abgesehen von ihrer Größe — eine gewisse Differenzierungsmöglichkeit bestehen, da von den ihnen zugeschriebenen selektiven Erregungsbanden (d-Maxima) durch die Präparation des Phosphors nach Willkür die eine oder die andere vorzugsweise zur Erscheinung gebracht werden kann. Worin all diese einzelnen Unterschiede begründet sein mögen, läßt sich kaum sagen, immerhin besitzt die LENARDSche Theorie, nach der ein Phosphor ein nicht homogener Glasfluß ist, große Elastizität und läßt beliebige Freiheit, für jede neue Eigenschaft immer neue Varietäten von Zentrenarten zu postulieren.

In einem wirklich einheitlichen Krystall würde die Erklärung allein der hier angeführten Phänomene — und es konnten aus dem überreichen Material nur die wichtigsten hervorgehoben werden — auf die größten Schwierigkeiten stoßen, es sei denn, daß der an sich einheitliche Krystall an räumlich getrennten Stellen durch angelagerte Fremdatome auf so viel verschiedene Arten gestört wäre, als die LENARDSche Theorie verschiedene Zentrensorten fordert. Wohl ließe sich z. B. nach der Krystallhypothese die Zunahme der „Zentren kurzer Dauer“ bei wachsender Metallkonzentration leicht dadurch erklären, daß mit steigender Zahl der Fremdatome die durch das Krystallgitter diffundierenden Elektronen kürzere freie Weglängen zwischen diesen haben, also der Emissionsprozeß mit entsprechend wachsender Wahrscheinlichkeit schneller auf den Absorptionsakt folgen sollte. Ebenso ist die Existenz der verschiedenen Temperaturzustände für das Nachleuchten in weitgehender Übereinstimmung mit den von GUDDEN und POHL an einheitlichen Krystallen gewonnenen Ergebnissen über die lichtelektrische Leitung; die auf diese sich

<sup>1</sup> Vgl. weiter unten S. 286.

beziehenden Abb. 53—55 (S. 183—187) lassen sich ohne weiteres auf die Vorgänge bei der Phosphoreszenz umdeuten. Abb. 54 entspricht dem „unteren Momentanzustand“: kein „abbauender“ (Phosphoreszenz auslösender) Strom nach Aussetzen der Primärbestrahlung, der erst bei nachfolgender Erwärmung oder Ultrarotbelichtung einsetzt; Abb. 55 dagegen dem „Dauerzustand“, bei dem der Abbau schon während der Primärbestrahlung beginnt, nach ihrem Ende selbständig weiterläuft, durch Ultrarotbelichtung aber beschleunigt („ausgeleuchtet“) werden kann. Schließlich findet man in Abb. 53 das Auftreten der neuen („auslöschenden“ bzw. „ausleuchtenden“) Absorptionsverteilung am lichtelektrisch erregten Krystall wieder. Keinesfalls aber erhält man aus dieser einfachen Darstellung eine Erklärung für die komplizierteren Erscheinungen, die an Lenardphosphoren beobachtet werden, z. B. dafür, warum bei kurzdauernder Erregung wesentlich schnell abklingende Prozesse ausgelöst werden, oder warum die bei höherer Temperatur eingeleiteten Prozesse für eine Emissionsbande durch eine vorübergehende Temperaturerniedrigung in ihrem Ablauf unterbrochen werden, für eine andere dagegen nicht.

Nun sind jedoch die einschlägigen Beobachtungen über Lenardphosphore nie an einheitlichen Krystallen durchgeführt worden, sondern stets an Pulvern, die durch Zerkleinern einer Schmelze gewonnen wurden und — sofern überhaupt Krystallstruktur vorliegt — ein mikrokristallines Gemenge darstellen<sup>1</sup>. Ein solches Gemisch kann sehr wohl eine große Zahl von Krystalliten enthalten, die durch ungleiche lokale Metallkonzentration, durch ungleiche Gitterdeformation infolge nicht gleichmäßiger Abkühlung, vielleicht sogar durch Zugehörigkeit zu ungleichen Krystallsystemen sich voneinander unterscheiden. Bei den allerdings nicht streng in die Gruppe der Lenardphosphore gehörigen, mit Mangan aktivierten Zinksilicatphosphoren, die meist an einem Präparat an verschiedenen Stellen verschiedenfarbiges Leuchten aufweisen, gelingt es durch schnelleres oder langsames Abkühlen

<sup>1</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Große Fortschritte in der Deutung all dieser Erscheinungen sind wohl durch die Untersuchung der Alkali-Halogenid-Phosphore zu erhoffen, die neuerdings im POHLschen Laboratorium als große einheitliche Krystalle hergestellt worden sind. Vgl. Fußnote 2 auf S. 182.

der Schmelze Proben zu gewinnen, die nur noch eine dieser Banden emittieren. Und je nachdem an dem Phosphor nur die rote, die orangegelbe oder die grüne Phosphoreszenz hervortritt, ist, wie die DEBYE-SCHERRER-Diagramme beweisen, die Krystallstruktur eine andere<sup>1</sup>. Auch die einzelnen Banden der Lenardphosphore lassen sich durch Variation der Glühdauer und -temperatur, sowie durch Verwendung geeigneter Zusatzsalze (die namentlich den Krystallisationsprozeß beeinflussen) vorzugsweise „herauspräparieren“, was vor allem für das Studium solcher Banden, die unter normalen Umständen nur kleine Intensität besitzen oder sonst schwer zu beobachten sind, sehr vorteilhaft ist; so gelingt es, einen CaAgS-Phosphor ausschließlich mit seiner ultravioletten Bande bei  $355 \mu\mu$  oder einen SrNiS-Phosphor nur mit einer ultraroten Bande bei  $790 \mu\mu$  herzustellen (<sup>171</sup>). Im allgemeinen bildet sich, vor allem bei geringem Gehalt an aktivierendem Metall, nur eine einzige Emissionsbande aus, die LENARD darum als die Hauptbande ( $\alpha$ -Bande) des Phosphors bezeichnet. Hier aber kann man durch Röntgenstrahlenanalyse keine mit dem Hervortreten der einen oder der anderen Bande parallel verlaufende Änderung der Krystallstruktur erkennen. Und für Zinksulfid, das bekanntermaßen in zwei Krystallformen vorkommt, regulär als Blande und hexagonal als Wurtzit, wurde von verschiedenen Forschern übereinstimmend festgestellt, daß beide Modifikationen nicht nur bei geeigneter Aktivierung phosphoreszenzfähig sein können, sondern daß auch die an beiden beobachteten Emissionsbanden sich durch ihre Wellenlängen nicht merklich unterscheiden. Nur die Temperatureigenschaften sind ungleich, die verschiedenen „Zustände“ liegen für die Blande bei höheren Temperaturen als für Wurtzit, so daß also z. B. bei Zimmertemperatur nach gleichartiger Erregung jene mit größerer Anfangsintensität weit schneller abklingt als dieser (<sup>425</sup>).

Es sind natürlich außer der Krystallstruktur noch andere Ursachen für das Vorhandensein verschiedener Banden eines Phosphors denkbar; so soll z. B. nach GUNTZ gerade beim ZnCuS-Phosphor die gewöhnlich am stärksten hervortretende grünliche  $\alpha$ -Bande an die Anwesenheit von Oxyd im Sulfid gebunden sein; wird durch kräftiges Glühen das Oxyd vollständig beseitigt, so bleibt allein die sonst schwache violette  $\beta$ -Bande

<sup>1</sup> Vgl. jedoch hierzu § 7, S. 305.

übrig<sup>1</sup>. Ähnlich findet TOMASCHEK an Samariumsulfidphosphoren, sobald die Präparate nur mäßig oxydhaltig sind, fast nur die Oxydlinien; und an Selenidphosphoren werden ganz allgemein die typischen Selenidbanden immer durch die Sulfidbanden zurückgedrängt, wenn man nicht sorgfältig die Möglichkeit zur Bildung geringer Sulfidmengen vermeidet (<sup>172</sup>).

Die Mannigfaltigkeit der an einem bestimmten Phosphorpräparat auftretenden Banden läßt sich aber auch durch solche Beobachtungen bis jetzt nicht deuten, und so müssen auch die Vertreter der Gittertheorie sich der LENARDSchen Hypothese anschließen, daß für die verschiedenen Emissionsbanden eines Phosphors die verschiedenen chemischen Bindungsmöglichkeiten des wirksamen Metalls — nur eben nicht im Zentrum, sondern im Atomgitter — entscheidend sind. — Es ergibt sich also schließlich, daß, wenn wirklich die krystalline Form charakteristisch für alle Phosphore der hier behandelten Gattung ist (was nach den vorangegangenen Ausführungen kaum noch zweifelhaft sein dürfte) man ebenso viele Arten irgendwie differenzierter Krystallite annehmen muß, wie nach der LENARDSchen Theorie Zentrensorten existieren. Als einziger wesentlicher Unterschied bliebe dann, daß ein Zentrenmolekül immer ein vollkommen in sich abgeschlossenes leuchtfähiges System darstellt, während ein Krystallit deren beliebig viele gleichartige enthalten kann, derartig, daß die durch den primären Photoeffekt freigemachten Elektronenlücken durch jedes aus einem anderen Teil des Gitters dahin gelangende Elektron wieder besetzt werden könnte. Da dies aber in den experimentellen Untersuchungen über Phosphoreszenz kaum irgendwie zum Ausdruck kommt, mag die vielfach eingebürgerte LENARDSche Ausdrucksweise („Momentanzentren“, „Dauerzentren“ usw.) auf alle Fälle auch hier weiterhin beibehalten werden.

---

<sup>1</sup> Ebenso findet SCHMIDT an SrCu-Sulfidphosphoren, die bei hoher Glühtemperatur hergestellt sind, ein Hervortreten der blauen Cu- $\beta$ -Bande gegenüber der sonst dominierenden grüngelben  $\alpha$ -Bande, erklärt das aber nicht durch die Einwirkung des Oxyds, sondern durch die mit starkem Glühen sich ausbildende geringere Dielektrizitätskonstante, die (aus unbekanntem Gründen) die relative Intensität der Banden verschieben soll; ein ähnliches Verhalten beobachtet er an SrAg-Sulfidphosphoren bezüglich ihrer gelben  $\alpha$ - und der violetten  $\beta$ -Bande (<sup>197</sup>).

## § 4. Absorptions- und Emissionsbanden der Lenardphosphore.

Die verschiedenen Emissionsbanden der Lenardphosphore (im allgemeinen besitzt ein Phosphor drei bis vier solcher unabhängiger Banden:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) sind fast ausnahmslos verwaschen, bei einer spektralen Breite von ca. 500—1000 Å, doch immerhin mit ziemlich wohldefiniertem Intensitätsmaximum. Zwei Phosphore, die im selben Grundmaterial verschiedene wirksame Metalle enthalten, besitzen in der Regel „analoge“ Banden, die bei ungleicher spektraler Lage sich in ihren sonstigen Eigenschaften ganz gleichartig verhalten — es sind dies jedoch nicht immer die in der ursprünglichen Nomenklatur mit demselben griechischen Buchstaben gekennzeichneten Banden. Umgekehrt verursacht auch ein gegebenes wirksames Metall in verschiedenen Grundmaterialien das Auftreten analoger Banden, die sich untereinander wieder nur durch gewisse spektrale Verschiebungen unterscheiden.

Die zu jeder Emissionsbande gehörigen Dauererregungsbanden, die „d-Maxima“, sind in der Regel schärfer definiert, ihre Breite beträgt selten mehr als 300 Å; in vielen Fällen (vgl. z. B. Tab. 42) wurden bis vier, für die Bande  $\alpha$  des ZnCu-Sulfidphosphors sogar fünf d-Maxima beobachtet. Sie werden von LENARD in ihrer Reihenfolge von größeren zu kleineren Wellenlängen zu numeriert:  $d_1$ ,  $d_2$  . . ., derart also, daß  $d_1$  der Emissionsbande zunächst liegt und sich eventuell sogar mit ihr überschneidet. In Abb. 78 ist für eine größere Anzahl von Sulfidphosphoren in der von LENARD eingeführten Schematisierung die ungefähre Lage und Ausdehnung der Emissions- und Erregungsbanden dargestellt. Neben den d-Maximis sind auch die sehr viel diffuseren Banden der Momentanerregung angedeutet.

LENARD hat zuerst erkannt, daß die Wellenlängen der d-Maxima analoger Emissionsbanden wie die durch ein bestimmtes Metall, etwa Cu, in verschiedenen Grundmaterialien hervorgerufen werden, in einer bestimmten zahlenmäßigen Beziehung zueinander stehen: mit wachsender Dielektrizitätskonstante  $\varkappa$  des Phosphors rücken die d-Maxima nach größeren Wellenlängen derart, daß das Verhältnis

$$\frac{d_i}{\sqrt{\varkappa}} = D_i (i = 1, 2, 3 \dots)$$

einen konstanten Wert besitzt, wenn  $d_i$  die Wellenlänge des  $i$ ten Maximums bezeichnet.  $D_i$  stellt somit eine für das Metall charakteristische, vom übrigen Phosphormaterial unabhängige Konstante dar, nach LENARD die „absolute“ Wellenlänge des Erregungsmaximums: sie soll der Eigenwellenlänge des Metalls entsprechen, die ihm zukäme, wenn es in einem Medium der Dielektrizitätskonstante 1 eingebettet wäre, also sich im Vacuum befände. F. SCHMIDT hat neuerdings diese Gesetzmäßigkeit weitgehend geprüft, indem es ihm gelang, unter anderen 15 verschiedene SrCu-Sulfidphosphore darzustellen, deren Dielektrizitätskonstante je nach der Präparationsart (Wahl des schmelzbaren Zusatzsalzes, Glühdauer und -temperatur) Werte zwischen 4,8 und 9,4 lagen; es erwies sich dabei, daß hohe Glüh-temperatur und lange Glüh-dauer geeignet sind, um Phosphore mit relativ sehr kleinen Werten von  $\kappa$  zu erzielen (579).

Weiterhin konnte SCHMIDT aber zeigen, daß auch für analoge Banden verschiedener Metalle im gleichen oder auch im ungleichen Grundmaterial die  $d$ -Maxima dieselben absoluten Wellenlängen besitzen und hat die Übereinstimmung der  $D_i$ -Werte zum Kriterium dafür gemacht, welche Banden als analog zu

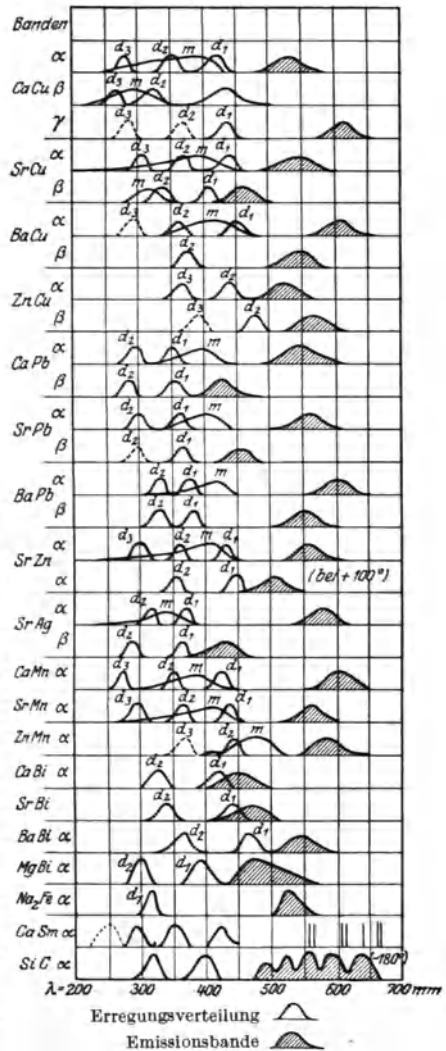


Abb. 78. Lage der Erregungs- und Emissionsbanden von Lenard-Sulfidphosphoren.

bezeichnen sind. Er kam zu dieser Erweiterung des LENARD-schen Resultates, indem er für eine möglichst große Zahl von Phosphoren die Lage der  $d_i$  und die Größe der Dielektrizitätskonstanten bestimmte und die Quotienten  $\frac{d_i}{\sqrt{\kappa}}$  miteinander verglich. Besonders überzeugend gelang ihm aber dann der Beweis für die Richtigkeit seiner These, indem er „Calciumsulfid-Mischphosphore“ präparierte, die gleichzeitig mit Cu und Mn aktiviert waren, die aber je nach der besonderen Herstellungsweise (Natur des Flußmittels usw.) Dielektrizitätskonstanten besaßen, die zwischen 5,5 und 6,8 variierten. Die Phosphore leuchteten mit der gelben Mn- $\alpha$ - und der grünen Cu- $\alpha$ -Bande nach, von

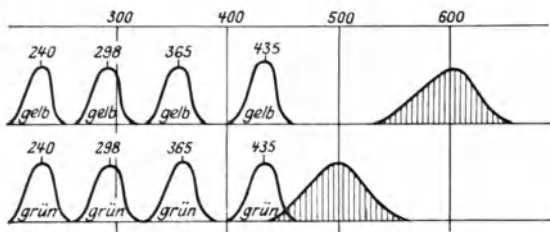


Abb. 79. Erregungs- und Emissionsbanden eines Ca-(Cu, Mn)-S-Mischphosphors.

denen jedoch die erste viel lebhafter einsetzt und viel schneller abklingt als die zweite, so daß unmittelbar nach Abschluß der Erregung jene, nach einiger Zeit aber diese bei weitem überwiegt: die  $d$ -Maxima der beiden Banden, auf die übliche Weise durch reelle Abbildung eines kontinuierlichen Spektrums auf den flächenhaft ausgebreiteten Phosphor untersucht, lagen stets bei genau den gleichen Wellenlängen (Abb. 79); und für alle untersuchten Mischphosphore erhielt man nach Division der so gemessenen  $d_i$  mit der Dielektrizitätskonstante wieder übereinstimmende  $D_i$ -Werte, wie sich dies aus den in Tab. 42 mitgeteilten Zahlen ergibt (578, 579).

Nach der Lage ihrer  $d$ -Maxima findet SCHMIDT unter allen von ihm untersuchten Sulfidphosphoren fünf (bzw. sechs) Emissionsbandengruppen, die jedesmal identische absolute Wellenlängen der Erregungsbanden aufweisen und deren Numerierung von I—V nun also logischerweise an die Stelle der älteren Bezeichnung  $\alpha$ ,  $\beta$  usw. zu treten hätte; auf größere Vollständigkeit



kann allerdings, wie Tab. 43 zeigt, nur die Gruppe II Anspruch machen. Zu bemerken ist zu der Tab. 43, daß, wie auch aus Abb. 78 ersichtlich, an einem Phosphor fast nie alle für die betreffende

Tabelle 42. *d*-Maxima der beiden  $\alpha$ -Banden von (Cu, Mn)-Mischphosphoren verschiedener Dielektrizitätskonstante.

Wellenlängen der <i>d</i> -Maxima in $m\mu$				Dielektrizitäts- konstante <i>k</i>	Absolute Wellenlängen der <i>d</i> -Maxima				
<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>1</sub>		<i>D</i> <sub>4</sub>	<i>D</i> <sub>3</sub>	<i>D</i> <sub>2</sub>	<i>D</i> <sub>1</sub>	
230	284	340	406	5,45	98	122	146	174	
240	295	360	428	5,90	99	121	148	176	
236	295	355	423	5,92	97	121	146	174	
240	298	365	435	6,30	96	119	145	173	
250	305	368	—	6,40	99	121	145	—	
247	310	375	450	6,70	95	120	145	174	
260	315	380	—	6,80	100	121	146	—	
Mittelwerte der <i>D</i> <sub><i>i</i></sub> :						98	121	146	174

Bandenart charakteristischen *d*-Maxima beobachtet werden; so weisen z. B. unter 28 von SCHMIDT untersuchten Cu-Phosphoren mit der Emissionsbande  $\alpha$  (also aus Gruppe II) nur einer vier, alle übrigen drei oder zwei, einige sogar nur eine der möglichen

Tabelle 43. Absolute Wellenlängen der Erregungsbanden von Sulfidphosphoren.

Gruppen- Nummer	Emissionsbande des wirksamen Metalls	„Absolute“ Wellenlängen der Dauererregung in $\mu\mu$					
		77	113	147	—	—	—
I	Bi $\alpha$ , Mn $\beta$ , Ni $\beta$	77	113	147	—	—	—
II	Mn $\alpha$ , Cu $\alpha$ , Zn $\alpha$ , Ni $\alpha$ , Ag $\beta$ , Pb $\beta$ , Bi $\beta$	78	99	121	146	174	—
III	Ag $\alpha$ , Pb $\alpha$	70	86	104	124	147	—
IV	Cu $\beta$ , Ni $\gamma$	78	93	113	136	160	184
V	Cu $\gamma$ , Ag $\gamma$ , Pb $\gamma$ , Zn $\delta$	87	(99)	118	(137)	154	—

Dauererregungsbanden auf, wobei im allgemeinen bei den Phosphoren mit großer Dielektrizitätskonstante die kurzwelligeren, bei denen mit kleinen *k* die langwelligeren *D*-Werte bevorzugt sind.

TOMASCHEK hat im Anschluß an die SCHMIDTSche Gruppierung der Banden die Vorstellung entwickelt, daß in den „Zentren“<sup>1</sup>, denen die Emission der unter I verzeichneten Banden zuzuschreiben ist, die Atome des wirksamen Metalls dreiwertig ( $\text{Ni}_2\text{S}_3$ ), für die Banden der Gruppe II zweiwertig ( $\text{CuS}$ ), für die Gruppe IV einwertig ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) gebunden seien, während für die anderen Fälle sich auf Grund des vorliegenden Materials noch keine Hypothesen aufstellen lassen (<sup>605</sup>). Zu der gleichen Zuordnung gelangt RUPP auf Grund von Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften der Phosphore; so findet er beispielsweise in einer Reihe von CaBi-Sulfidphosphoren, in deren Luminescenz teils die  $\alpha$ -, teils die  $\beta$ -Bande überwiegt, daß ihr Diamagnetismus desto geringer wird, je schwächer  $\alpha$ , je stärker relativ  $\beta$  hervortritt. Da nun der Molekularmagnetismus für  $\text{CuS} = -0,15 \cdot 10^{-6}$ , für  $\text{Cu}_2\text{S} = -0,23 \cdot 10^{-6}$  beträgt, d. h. die einwertige Verbindung weniger diamagnetisch ist als die zweiwertige, so wird daraus der Schluß gezogen, daß bei Präparation der CaCu- $\alpha$ -Zentren das Metall in Form der Verbindung CuS, in den CaCu- $\beta$ -Zentren dagegen als  $\text{Cu}_2\text{S}$  eingelagert wird. Schließlich hat RUPP auch noch gezeigt, daß die Erhöhung der Leitfähigkeit eines Phosphors unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen bei geringem Metallgehalt diesem proportional ist, und daß der Proportionalitätsfaktor für Phosphore CaCu ( $\alpha$ ) und SrAg ( $\beta$ ) praktisch denselben, für CaBi ( $\alpha$ ) angenähert den doppelten Wert besitzt; hieraus und aus analogen Ergebnissen, die er durch Messung der zeitlichen Leitfähigkeitsänderung während der Bestrahlung gewann, folgt, daß bei Erregung durch Kathodenstrahlen die Zahl der pro Metallatom entweichenden Elektronen für Cu ( $\alpha$ ) und Ag ( $\beta$ ) gleich und doppelt so groß ist wie für Bi ( $\alpha$ ) (<sup>567, 570</sup>).

Die absoluten Wellenlängen der Erregungsbanden innerhalb einer Gruppe verhalten sich wie die Quadrate aufeinanderfolgender ganzer Zahlen

$$\nu_n = \frac{1}{\lambda_n} = K \cdot \frac{1}{n^2};$$

<sup>1</sup> Es scheint nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß bei diesen für den Bau der Phosphore sicher sehr wichtigen Eigenschaften auch von den Vertretern der Zentrentheorie zwischen den fraglos kristallinen ZnS-Phosphoren und den Erdalkalisulfidphosphoren keinerlei Unterscheidung gemacht wird.

dabei ist für Gruppe:	I	II	III	IV	V	Va
$K \cdot 10^{-15}$ :	130	248	348,5	318	124	108
$n$ beobachtet:	6—8	8—12	9—13	9—14	6—8	6—7

Um die Gesetzmäßigkeit auch für Gruppe V anwenden zu können, muß man sie (wie in Tab. 43 durch Klammern angedeutet) in zwei Untergruppen teilen.

Entsprechend der von SCHMIDT aufgestellten numerischen Beziehung sollen die  $\nu_n$  bzw. die zugehörigen Werte  $h\nu_n$  die Energien bestimmen, durch welche die Elektronen aus der  $n$ -ten Quantenbahn ( $n = 6, 7, 8 \dots$ ) des Metallatoms ins Unendliche befördert werden, und die  $d$ -Maxima sollen die Kanten der Banden darstellen, die sich an die vom  $n$ -ten Quantenzustand ausgehenden Absorptionsserien anschließen; SCHMIDT nennt daher die Folge der  $d$ -Maxima die „Absorptionskantenserie“ des betreffenden Metalls. Denn trotz der Gleichheit der absoluten Wellenlängen für so verschiedene Metalle, wie sie etwa in Gruppe II auftreten, hält sie SCHMIDT doch für Eigenwellenlängen der Metallatome. Ganz abgesehen davon, daß die Serienkanten von „Metallatomen in freiem Äther“, die der relativ kleinen Abtrennungsarbeit eines Elektrons aus einem Zustand mit so hoher effektiver Quantenzahl entsprechen, bei ganz kleinen  $\nu$  bzw. großen  $\lambda$  (weit im Ultrarot, statt im Ultraviolett) liegen müßten, ist es sehr wenig wahrscheinlich, daß unter irgendwelchen Bedingungen Elektronenfrequenzen, die eindeutig ganz verschiedenen Metallatomen zugeordnet sind, vollkommen koinzidieren können<sup>1</sup>. Das Fehlen irgendwelcher Zusammenhänge zwischen den Absorptionsfrequenzen und den Emissionsbanden spricht weiter dagegen, daß beide dem gleichen Atom angehören (wie ja übrigens auch LENARD stets die beiden Prozesse zwei verschiedenen Elektronenarten zugeschrieben hat); der Emissionsprozeß aber muß, wie gleich gezeigt werden soll,

<sup>1</sup> Gegen die ganze Auffassung der „absoluten Wellenlängen“, die man nach der Gleichung  $\frac{d}{\sqrt{\epsilon}} = D$  exakt berechnen kann, muß auch das Bedenken erhoben werden, daß, wenn schon sicher die Elektronenbahnen im Molekül durch die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums beeinflusst werden, doch kaum quantitativ so gerechnet werden darf, als wäre der Raum zwischen dem Atomkern und dem in Frage stehenden Elektron stetig von einem Medium der betreffenden mittleren Dielektrizitätskonstante erfüllt, wie das bei der LENARDSCHEN Überlegung getan wird.

unter allen Umständen von einem eng mit dem Metallatom verbundenen Elektron ausgehen.

Der Versuch erscheint daher vielleicht aussichtsreicher, die Absorptionsfrequenzen der Dauererregungsmaxima nicht den Metallatomen, sondern den immer gleichen Bestandteilen des Gitters, also den Schwefelatomen zuzuweisen: die von beliebigen Metallen ausgeübte gleichartige Wirkung bestünde dann nur noch darin, durch eine lokale Störung des S-Ionengitters die besonderen Bedingungen für das Auftreten der Absorptionsbanden zu schaffen; zwei verschiedene Metalle können unter Umständen dieselbe Art von Störung, das gleiche Metall bei verschiedener Einlagerung (etwa verschiedenartiger Bindung) ungleiche Arten von Störungen verursachen. Die Erregungsverteilung des „Ultraviolettprozesses“ dagegen wäre der gleichmäßig nach Ultraviolett zu ansteigenden Lichtabsorption im normalen Grundmaterial zuzuschreiben.

In diesem Sinne entspricht es durchaus den Erwartungen, daß für die Sauerstoffphosphore wohl ähnliche Gesetzmäßigkeiten zu bestehen scheinen, aber mit andern Absolutwerten für die *D*-Maxima. So ist für die Oxydphosphore in den Gruppen

$$K \cdot 10^{-15} = \begin{array}{cccc} \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} \\ 103 & 243 & 293 & 316, \end{array}$$

für die Selenphosphore reicht das Material noch nicht aus, um einigermaßen zuverlässige Berechnungen auszuführen.

Die hier gegebene Deutung der SCHMIDT'schen Resultate deckt sich im wesentlichen mit der von TOMASCHEK vertretenen Theorie, der gleichfalls die *d*-Maxima der Sulfidphosphore bzw. das ihnen entsprechende  $h\nu$  als Ablösungsarbeit von Elektronen aus den Schwefelatomen auffaßt, und zwar von den „Brückenatomen“ (vgl. S. 276) seiner modifizierten LENARD'schen Zentren. Auf eine nicht unbeträchtliche Schwierigkeit bei dieser Auffassung, die zu überwinden bis jetzt nicht gelungen ist, muß noch hingewiesen werden. Daß die relative Intensität der verschiedenen, einer Emissionsbande zugehörigen *d*-Maxima je nach der Präparation des Phosphors sehr variabel ist, ja meist einige von ihnen ganz fehlen, wurde schon erwähnt. Die jeweils vorhandenen *d*-Maxima aber können einander „ersetzen“: ein durch  $d_1$  unvollkommen erregter Phosphor kann etwa durch  $d_3$  zur vollen Erregung gebracht werden; ist er dagegen durch  $d_1$  voll erregt, so wird die Nach-

leuchtintensität durch weitere Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $d_2$  oder  $d_3$  nicht mehr gesteigert, d. h. gleichzeitig mit  $d_1$  verschwinden auch, obwohl sie gar nicht in Funktion getreten sind,  $d_2$  und  $d_3$  in der erregenden Absorption. Wenn man entsprechend der von SCHMIDT aufgestellten Gesetzmäßigkeit jedes einzelne  $d$ -Maximum von einem anderen Anfangszustand des Absorptionsprozesses herleitet, so könnten diese beiden Tatsachen nur dadurch erklärt werden, daß jedes Zentrum dauernd zwischen den durch die verschiedenen  $n$  charakterisierten Zuständen spontan hin und her springt, was bei den immerhin nicht unbedeutenden Energiedifferenzen kaum glaublich erscheint. Sie würden dagegen als selbstverständlich erscheinen, wenn alle  $d$ -Absorptionsbanden von demselben normalen Anfangszustand zu verschiedenen Erregungszuständen führten: dann würde jedoch die Phosphoreszenzerregung im allgemeinen nicht mit der vollständigen Abtrennung eines Elektrons verbunden sein, was wiederum mit der Koinzidenz der  $d$ -Maxima und der Erregungsstellen des lichtelektrischen Leitvermögens im Widerspruch steht (Abb. 52, S. 181)<sup>1</sup>.

**Die Emissionsbanden.** Nach der von TOMASCHEK entwickelten Vorstellung wird durch die lichtelektrische Abspaltung eines Elektrons von einem benachbarten S-Atom auch die Elektronenkonfiguration im Metallatom gestört: die Rückbildung dieser Deformation ist von der Lichtemission begleitet. Daß es sich hier, im Gegensatz zu den  $d$ -Maximis, nur um charakteristische Eigenfrequenzen der wirksamen Metalle handeln kann, zeigt sich wohl am deutlichsten an den mit seltenen Erden aktivierten Phosphoren. Ihre Dauererregungsbanden unterscheiden sich prinzipiell in nichts von denen anderer aktivierender Metalle — sie sind von ähnlicher Breite (ca. 500 Å) und Unschärfe, und in ihrer Lage stark von der Natur des Grundmaterials abhängig, ob auch wieder von dessen Dielektrizitätskonstante — darüber

<sup>1</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Auch die Frage nach der Entstehung der  $d$ -Maxima mag durch die neuen POHLSchen Alkali-Halogenid-Phosphore (vgl. Fußnote 2 S. 182) eine ganz neue Beantwortung finden, falls nämlich die von SMAKULA gemachte Andeutung sich als richtig erweist, daß die erregenden Absorptionsbanden eines mit einem Metallsalz (etwa AgCl) aktivierten NaCl-Phosphors gar nichts anderes wären, als die Absorptionsbanden des betreffenden Salzes (AgCl) in sehr dünner Schicht. Dies würde natürlich mit der ganzen LENARD-SCHMIDTSchen Theorie sich nicht vereinigen lassen.

Tabelle 44. Erregungsverteilung und Emissionsspektrum (kräftigste Linien und Banden) des Sm in verschiedenen Phosphoren.

Grundmaterial des Phosphor	Dauererregungsmaxima (in $m\mu$ )				Emissionsspektren (in $m\mu$ )							
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$								
CaS	420	350	290	240	660—648,5	616	611	608*	601,5*	570*	566*	561
SrS	(480?)	365	300	240	661—642	622,5	611	605*	600*	568*	564,5*	559
BaS	435	355	—	278	658—640	610—608	—	603,5*	599,5*	568*	564,5*	556
MgS	—	—	—	—	660—650	—	—	610,5*	604,5*	573,5*	569*	557
ZnS	—	—	—	—	662—655**	—	—	615*	608*	577*	571*	564
CaO	380	—	265	220	680—640	626,5	628—622	615*	605,3*	576,3*	568,3	558
MgO	—	—	—	—	670—650	629	620—617	610	604	570	565	556
CaF <sub>2</sub>	—	—	—	—	650—630	—	—	604,2	604,2	572,5*	567,5*	534

liegen noch keine Messungen vor. Die Emissionsspektren dagegen haben das auch sonst für die seltenen Erden typische Aussehen, sie bestehen aus zahlreichen schmalen Banden und Linien, deren Breite oft schon bei Zimmertemperatur weniger als 5 Å beträgt, und die für jedes der Elemente in den verschiedensten Phosphoren fast gleiche Anordnung und Lage mit nur geringen Verschiebungen aufweisen<sup>1</sup>. So finden sich im Spektrum aller Samariumphosphore immer wieder als stärkste Linien (in Tab. 44 durch \* markiert) zwei ziemlich eng beisammen liegende Dubletts, nur beim ZnS-Phosphor tritt bei 655  $m\mu$  — in einem Spektralgebiet, in dem die anderen Phosphore nur verwaschene und lichtschwächere Banden erkennen lassen — eine neue Linie auf, die alle anderen an Helligkeit

<sup>1</sup> In einem mit Sm aktivierten „Mischphosphor“, dessen Grundmaterial zu ungefähr gleichen Teilen aus CaS und SrS besteht, erhält man ein Emissionsspektrum, dessen Banden in der Mitte zwischen denen des reinen CaS und SrS-Phosphors liegen, während natürlich ein mechanisches Gemenge aus diesen beiden Phosphoren die beiden unverschobenen Bandensysteme nebeneinander aufweist (<sup>806</sup>).

übertrifft<sup>1</sup>. In allen Samariumphosphoren werden die sämtlichen Emissionsfrequenzen immer gleichzeitig mit gleicher relativer Intensität erregt, sie besitzen also gleiche Erregungsverteilung und Temperaturabhängigkeit und bilden im Sinne der LENARDSchen Nomenklatur eine einheitliche Bande (bzw. eine „Bandengruppe“); die Spektre von mit anderen seltenen Erden aktivierten Phosphoren verhalten sich ähnlich, nur die der Praseodymphosphore bestehen aus zwei Gruppen, die voneinander unabhängig in bezug auf Erregung und Temperaturlage sind, so daß bei tiefen Temperaturen die Farbe des Nachleuchtens eine andere ist als bei hohen: tiefgrün im ersten, hellrot im zweiten Fall; TOMASCHEK weist darauf hin, daß im Gegensatz zu den meisten anderen seltenen Erden das Praseodym in mehreren Wertigkeitsstufen vorkommt, und daß man also auch hier wieder das Vorhandensein verschiedener unabhängiger Bandengruppen auf die verschiedenen möglichen Valenzbetätigungen des wirksamen Metallatoms zurückführen kann (605, 606, 335).

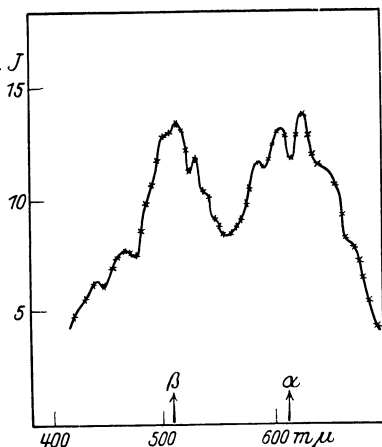


Abb. 80. Struktur der Banden  $\alpha$  und  $\beta$  eines BaCu-Sulfidphosphors nach NICKOLS.

Auch die Emissionsbanden der anderen Metalle, wenschon sie bei einfacher visueller Beobachtung ein ziemlich diffuses Aussehen haben<sup>2</sup>, besitzen bei genauer photometrischer Durchmessung der Spektre eine charakteristische Struktur. Abb. 80 gibt die Analyse der Banden  $\alpha$  und  $\beta$  eines BaCu-Sulfidphosphors nach Angaben von

<sup>1</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Nach einer neuen Veröffentlichung (Anm. d. Phys. Bd. 84, S. 329. 1927) ist es TOMASCHEK gelungen, durch Verwendung eines größeren Spektrographen die bisher beobachteten Teilbanden der Sm-Phosphore in zahlreiche, viel schmalere Banden aufzulösen, die bei  $-150^\circ$  weiter in noch feinere Linien zerfielen, so daß nun diese Spektre den in § 5 beschriebenen linienreichen Fluoreszenzspektren, der mit seltenen Erden aktivierten Flußspatsorten in nichts nachstehen.

<sup>2</sup> Nur der Na-Fe-Sulfidphosphor ist durch ungewöhnliche Schärfe seiner einzigen Emissionsbande ausgezeichnet.

E. L. NICHOLS wieder<sup>(145)</sup>; NICHOLS hat versucht, die von ihm beobachteten Teilmaxima in Serien mit konstanten Frequenzdifferenzen zu ordnen: das Auftreten solcher Serien ließe sich wohl wieder dadurch erklären, daß es sich ja nicht um eine Emission isolierter Metaldampf-atome handelt, sondern daß das Metall in einem Ionen-gitter gebunden ist und sich daher die Kernschwingungsfrequenzen den reinen Elektronenfrequenzen superponieren<sup>1</sup>. Weit über dieses Resultat hinaus geht TANAKA mit seiner Behauptung, daß (bei Erregung mit Kathodenstrahlen) die für ein Metall typischen Einzelmaxima der Emissionsbanden in ihrer spektralen Lage und ihrem gegenseitigen Abstand ganz unabhängig seien von der Natur des Grundmaterials, die doch wohl für die Größe der Kernschwingungsfrequenzen maßgebend sein müßte. Nach TANAKA soll sie jedoch nur die relative Intensität der Einzelmaxima und damit die Gesamtfarbe der Luminescenz stark beeinflussen, die für Cu z. B. in CaS hellblau (Bandenschwerpunkt bei 4800 Å), in BaS grüngelb (Schwerpunkt bei 5700 Å), in SrS hellgrün (Schwerpunkt bei 5300 Å) war. Dabei hatten die beobachteten Teilbandenfrequenzen des Cu nicht nur in diesen typischen Lenardphosphoren, sondern auch wenn das Cu in anderen Grundmaterialien eingebettet war, mit geringen Verschiebungen die in der Tab. 45 mitgeteilten Werte. Analoge Resultate erhielt TANAKA für andere wirksame Metalle wie Mn, Bi, Pb, Ag, Sb, Cr usw. Da seine mit Intervallen von 20 Å durchgeführten spektral-photometrischen Messungen ausschließlich auf subjektiven Beobachtungen beruhen, bedürfen sie zum mindestens einer Nachprüfung. Für die Richtigkeit seiner Angaben spricht aber vielleicht — und zwar desto mehr, als ihm selbst diese Analogie nicht aufgefallen zu sein scheint — die Tatsache, daß auch bei Abkühlung eines bestimmten Phosphors nach LENARD stets nur eine Verschiebung des Bandenschwerpunkts nach kürzeren Wellen beobachtet wird, während es sich nach den Photometerkurven

<sup>1</sup> Daß bei den mit seltenen Erden aktivierten Phosphoren die nur wenig modifizierten Atomlinien auftreten, könnte wohl mit der größeren Störungsfreiheit ihrer Leuchtelektronen erklärt werden. Warum sie aber nicht auch durch Überlagerung der Kernschwingungen in Banden auseinandergezogen werden sollten, ist ohne neue Hypothesen nicht verständlich und muß daher als ziemlich ernsthafter Einwand gegen die oben gegebene Deutung und sogar gegen die Existenz der äquidistanten Serien bei den anderen Metallen angesehen werden.



der Abb. 51 ganz eindeutig in erster Linie um eine Intensitätsverlagerung von der schmalen, langwelligen Teilbande bei 495 m $\mu$  nach der kurzwelligeren Teilbande bei 475 m $\mu$  handelt, und die Verschiebung dieser Teilbanden selbst nur eine sekundäre Rolle spielt. Das Auflösungsvermögen des TANAKAschen Spektralphotometers war bedeutend größer als das bei der Aufnahme dieser Kurven von NICHOLS und MERRITT verwandte, so daß er noch sehr viel mehr Einzelheiten in der Struktur der Banden erkennen konnte.

LENARD<sup>1</sup> ist ursprünglich der Meinung gewesen, daß auch die Lage der Emissionsbanden eines Metalles in verschiedenen Phos-

Tabelle 45. Phosphoreszenz-Teilbanden des Cu nach TANAKA.  
(Wellenlängen in Å;  $\Delta \frac{1}{\lambda} = 430$ ).

Serie I	Serie II	Serie I	Serie II	Serie I	Serie II
6309	6242	5485	5435	4852	4812
6177	6112	5385	5336	4773	4735
6050	5988	5288	5241	4697	4660
5928	5869	5195	5149	4623	4587
5811	5754	5105	5060	4552	4517
5698	5643	5018	5975	4482	—
5590	5537	4933	4892	—	—

phoren wesentlich durch die mittlere Dielektrizitätskonstante des Materials mitbestimmt wird, wenn auch nicht in so ausschließlicher Weise, wie das für die *d*-Maxima gilt; vielmehr sollten die Schwingungsfrequenzen der Emissionselektronen außerdem von der nächsten Umgebung im Innern des eigentlichen Phosphoreszenzzentrums in hohem Grade beeinflußt werden. Auf Grund neueren Materials hält F. SCHMIDT — wohl in Übereinstimmung mit LENARD — die vollständige Unabhängigkeit der Lage der Phosphoreszenzbanden von der mittleren Dielektrizitätskonstante für erwiesen, so daß also für die tatsächlich beobachteten Verschiebungen analoger Emissionsbanden in verschiedenen Phosphoren oder auch in einem Phosphor bei verschiedenen Temperaturen nur jene zweite von LENARD angeführte Ursache übrigbleibt. Relativ geringe, dafür aber wegen der großen

<sup>1</sup> Z. B. Ann. d. Phys. Bd. 31, S. 641. 1910.

Schärfe der Teilbanden sehr gut definierte Verschiebungen sind ja auch in den Emissionsspektren der seltenen Erden in Phosphoren verschiedener Zusammensetzung sichergestellt worden (vgl. Tab. 44). TOMASCHEK sieht, im Anschluß an ähnliche ältere Überlegungen STARKS über die Fluoreszenzwellenlängen organischer Stoffe, die Veranlassung hierfür in der ungleich festen Bindung der Atome im Zentrenmolekül: je enger die Bindung zwischen den Atomen des Grundmaterials (Ca—S, Ba—O usw.), desto lockerer soll das wirksame Metallatom gebunden sein und desto weiter nach größeren Wellenlängen rücken dessen Eigenfrequenzen; die Bindungsenergien der in Frage stehenden Moleküle werden dabei aus ihren bekannten Bildungswärmen berechnet;

Tabelle 46.

Grundmaterial	Bildungswärme (Kal.)	Atomabstände	Wellenlängen		Dielektrizitätskonstante des Bi-Phosphors
			Stärkste Linienpaare vom Sm ( $m\mu$ )	Bi $\alpha$ ( $m\mu$ )	
ZnS	41,3	2,34	608 577	450	?
MgS	79,4	2,54	605 574	480	?
CaS	111,2	2,80	602 570	445	8,02
SrS	110,2	2,94	600 568	470	8,75
BaS	102,5	3,18	599 668	540	10,3

Bestätigung für diese Hypothese findet TOMASCHEK nicht nur in den Phosphoreszenzspektren der seltenen Erden, sondern auch anderer Metalle; nach SCHLEEDE beschränkt sich dieser Parallelismus jedoch auf die Erdalkalisulfid- und -oxydphosphore, während MgS und ZnS aus der Reihe herausfallen. Statt dessen hält SCHLEEDE eher eine Analogie zwischen dem Gang der Emissionswellenlängen und den Atomabständen im Gitter für wahrscheinlich. Wie Tab. 46 zeigt, ist auch in dieser Hinsicht keine allgemeine Gesetzmäßigkeit zu erkennen: die Wellenlängen der Sm-Banden ordnen sich zwar wirklich für die fünf angeführten Phosphore in der Reihenfolge der Atomabstände; das gilt aber gar nicht mehr für die Bi- $\alpha$ -Bande; für diese (und ähnlich für die Cu- $\alpha$ - und  $\beta$ -, oder die Pb- $\alpha$  und  $\beta$ -Banden) ist vielmehr eine ziemlich gute Proportionalität zwischen  $\lambda$  und der Wurzel aus der Dielektrizitätskonstanten zu erkennen — aber diese Ordnung versagt wieder vollständig nicht nur für die Reihe der Sm-Banden,

sondern auch für die Mn- $\alpha$ -Bande und andere. So ist also keine der angeführten Ursachen für sich allein maßgebend, die genaue Lage der Banden bzw. der Bandenschwerpunkte mag durch die Überlagerung mehrerer Wirkungen bestimmt werden, zu denen die hier genannten wohl gehören und von denen je nach den Umständen die eine oder die andere überwiegt (<sup>574, 604</sup>).

Als ein Sonderfall einer sehr starken Verschiebung des Emissionsbandenschwerpunktes sei noch der von GUNTZ untersuchte Phosphor mit aus ZnS und CdS gemischtem Grundmaterial angeführt: bei Abwesenheit von Cd herrscht in der Emission bei Zimmertemperatur die grüne  $\alpha$ -Bande (Maximum bei 530 m $\mu$ ) des ZnCuS vor; mit wachsendem Cd-Gehalt schlägt die Farbe immer mehr ins Gelbe um, bei 30% Cd ist sie orangerot, mit einem Maximum bei 600 m $\mu$ . Daß es sich dabei um eine Verdrängung der ZnS- durch eine CdS-Bande handle, scheint ausgeschlossen, da dem CdS als solchem nur eine sehr schwache Lumineszenz eigentümlich ist; bleiben also allein die Möglichkeiten, daß infolge der Absorption der grünen Cu- $\alpha$ -Emissionsbande oder der sie erregenden Wellenlängen (*d*-Frequenzen) im gelbgefärbten CdS diese zurückgedrängt wird, und statt ihrer die bei Zimmertemperatur sonst nur schwachen Banden  $\gamma$  und  $\delta$ , infolge einer Art „sensibilisierten Fluoreszenz“ hervortreten, was auch nicht große Wahrscheinlichkeit besitzen dürfte, oder daß die grüne Bande selbst immer weiter nach größeren Wellen rückt, was den von GUNTZ mitgeteilten Photometerkurven am ehesten zu entsprechen scheint (<sup>425</sup>)<sup>1</sup>.

Die Dielektrizitätskonstante wächst für die Erdalkaliphosphore im allgemeinen beim Übergang vom Ca zum Sr und Ba, ebenso auch beim Übergang vom Sauerstoffphosphor zum Schwefel- und Selenphosphor. Demgemäß verschieben sich nach dem Gesetz von der Erhaltung der „absoluten Wellenlängen“ die *d*-Maxima und — ohne die gleiche strenge Gesetzmäßigkeit, aber doch schon mit Rücksicht auf die angenäherte Gültigkeit der STOKESschen Regel — auch die Emissionsschwerpunkte analoger Banden. Eine Folge davon ist u. a., daß ultraviolette Phosphoreszenz (bis unterhalb 300 m $\mu$ ), die bei Calciumphosphoren relativ oft vor-

<sup>1</sup> Vgl. hierzu auch die Anmerkung auf S. 290 über Samariumphosphore mit gemischtem Grundmaterial!

kommt, bei Sr-Phosphoren nur selten, bei Bariumphosphoren überhaupt nicht beobachtet wird.

Für analoge Banden liegt die günstigste Temperatur des Nachleuchtens bei Oxydphosphoren am höchsten, dann folgen die

Tabelle 47. Günstigste Temperaturlage analoger Emissionsbanden in verschiedenen Phosphoren.

Banden	Oxydphosphor		Sulfidphosphor		Selenidphosphor	
	Lage der Bande in $\mu\mu$	Günstigste Temperatur	Lage der Bande in $\mu\mu$	Günstigste Temperatur	Lage der Bande in $\mu\mu$	Günstigste Temperatur
CaBi $\alpha$	435	300–350°	445	17–200°	662	15°
$\beta$	—		520	ca. 300°		
SrBi $\alpha$	440	250–300°	470	–45 bis +17°	646	–180°
$\beta$	—		550	200°		
BaBi $\alpha$	535	ca. 80°	540	–80°	660	–180°
$\beta$	—		550	17°		

Sulfidphosphore, während den Selenphosphoren die tiefsten Temperaturlagen entsprechen. Bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffes befinden sich alle Phosphore im unteren Momentanzustand. Es ergibt sich von selbst, daß Banden, deren Nach-

leuchten erst bei höheren Temperaturen beobachtet wird („Hitzebanden“), bei mittleren Temperaturen langsamer abklingen als Kältebanden, auch wenn beide einem Phosphor angehören, da ja für diese auch der obere Momentanzustand schon bei tieferen Temperaturen erreicht wird als für jene. Daher ist bei Zimmertemperatur die Nachleuchtdauer der Selenphosphore stets eine sehr

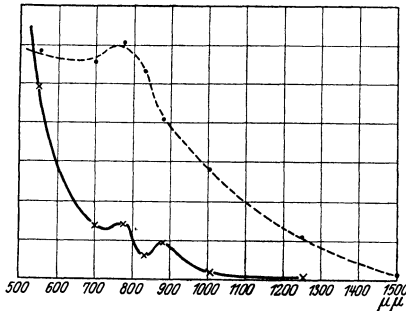


Abb. 81. Auslöschungsverteilung der  $\alpha$ -Bande des CaBi-Sulfidphosphors.  $\times$  Tilgungsverteilung,  $\bullet$  Ausleuchtungverteilung.

kurze gegenüber derjenigen der Sulfid- und Oxydphosphore.

Die „Auslöschungsverteilung“, die nach dem im Kapitel VI, § 6 Gesagten als das typische Absorptionsgebiet der erregten Zentren oder Krystalle anzusehen ist, besitzt für die verschiedenen Banden der einzelnen Phosphore ebenfalls ungleiche

spektrale Lage; wegen ihrer geringeren Selektivität treten jedoch die Unterschiede lange nicht so deutlich zutage; wie bereits ausgeführt wurde, ist hier weiter die „Ausleuchtung“ von der „Tilgung“ zu trennen. Abb. 81 gibt die Tilgungs- und Ausleuchtungsverteilung eines CaBi-Sulfidphosphors; die Ordinaten der Kurven sind nicht im gleichen Maßstab gezeichnet: das Verhältnis zwischen den Absolutwerten der beiden Effekte variiert außerordentlich; zudem überwiegt für die Zentren kurzer Dauer wesentlich die Tilgung, für die Zentren großer Dauer die Ausleuchtung, so daß die „Anfachung“, d. h. das Aufleuchten des abklingenden Phosphors bei Bestrahlung mit langwelligem Licht meist erst einige Zeit nach dem Ende der Erregung zu beobachten ist. Die totale auslöschende Absorption (Ausleuchtung + Tilgung) ist im allgemeinen am voll erregten Phosphor desto intensiver, je schneller die betreffende Emissionsbande abklingt.

### § 5. Calciumfluoridphosphore (Flußspat).

Die Gruppe der „Lenardphosphore“ ist beschränkt worden auf die synthetischen Präparate, die von LENARD und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht worden sind, und die sich überdies durch besondere Dauer und Helligkeit ihres Nachleuchtens auszeichnen; doch existiert noch eine Reihe weiterer phosphoreszierender Substanzen von gut definierter Zusammensetzung, die auch synthetisch hergestellt werden können und ihrer ganzen Natur nach wohl in dieselbe Klasse mit einbezogen werden sollten. Es ist das zunächst das Calciumfluorid, das als natürlicher Flußspat in einer großen Zahl lumineszenzfähiger Varietäten mit sehr verschiedenartigen Leuchteigenschaften vorkommt, das aber auch im Laboratorium aus reinem Ausgangsmaterial durch Zusatz bestimmter wirksamer Metalle auf die Emission ganz bestimmter Banden hin präpariert worden ist. Ohne solche Zusätze besitzt das reine Calciumfluorid ebenso wie das gleich nachher zu besprechende Zinksilicat, Aluminiumoxyd oder Bornitrid praktisch keinerlei Lumineszenzvermögen; je weiter man die Reinigung treibt, desto mehr verschwindet die letzte Spur des Leuchtens. Am natürlichen Flußspat werden je nach der Natur des aktivierenden Metalls verschiedene verwaschene Phosphoreszenz-

banden im sichtbaren und im ultravioletten Teil des Spektrums beobachtet, darunter am häufigsten eine Bande im Blauviolett und eine Bande im Grün, deren Erregungsverteilung im Ultraviolett liegt und die dem Mangan zugeschrieben werden.

Manche zart gefärbten Flußspatvarietäten (Kleophan, Leukophan, Flußspat von WARDALE) enthalten Beimischungen von seltenen Erdmetallen, und deren Fluoreszenzspektren bestehen dann gerade wie die der entsprechenden Sulfidphosphore aus einer großen Anzahl feiner Linien und Banden. Indem URBAIN solche Calciumfluoride synthetisch herstellte und immer nur mit einem seltenen Erdmetall versetzte, vermochte er die an den natürlichen Mineralien beobachteten Linien auf die einzelnen Elemente zu verteilen. Die Hauptlinien im Lumineszenzspektrum des mit Samarium aktivierten  $\text{CaF}_2$  sind als letzte Horizontalreihe in Tab. 44 eingefügt, man erkennt auch hier noch die große Verwandtschaft mit den Spektren der anderen Samariumphosphore. Durch gleichzeitige Zusätze von Gadolinium, Terbium, Dysprosium und Samarium gelang es URBAIN einen synthetischen Flußspat herzustellen, dessen Kathodenlumineszenz mit dem des natürlichen Kleophans ganz identisch war. Sehr charakteristisch im Emissionsspektrum fast aller Flußspatarten sind die Linien des Gadoliniums 3120, 3118, 3115 Å, und dies ist, wie URBAIN angibt, in guter Übereinstimmung mit den von WATTEVILLE bei Erregung mit Funkenlicht an natürlichen Mineralien erhaltenen Resultaten.

Die optische Sensibilität ist auch im Flußspat für die verschiedenen seltenen Erden bei Phosphoreszenzerregung 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 sehr viel selteneren Elemente Terbium und Dysprosium drängt diese aber stark zurück, so daß fast nur mehr die Spektren der zuletzt genannten seltenen Erden hervortreten. Ähnliches gilt selbst für die Linien eines einzelnen Elementes: während z. B. die oben erwähnte Liniengruppe des Gd (3120—3115 Å) selbst bei kleinstem Metallgehalt noch deutlich und fast ungeschwächt erhalten bleibt, verschwindet eine dem gleichen Element zugehörige benachbarte Liniengruppe (3147—3132 Å) bei geringen Konzentrationen vollständig. Danach ist es nicht ver-

wunderlich, daß nicht nur bei Erregung der Phosphoreszenz eines natürlichen Flußspats mit weißem Licht eine große Menge verschiedener Emissionslinien beobachtet werden, sondern auch die Emissionsspektren verschiedener Fluoritexemplare, selbst wenn sie vom nämlichen Fundort stammen, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wesentliche Unterschiede aufweisen. Dies tritt bei den Untersuchungen, die MORSE an zwei von WARDALE 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 viele intensive Linien in Rot, sowie auch vermutlich in Ultraviolett, deren Existenz wegen der Verwendung von Glasoptik nicht festgestellt werden konnte.

Viele dieser Linien sind außerordentlich scharf, weit schmäler als die Banden der seltenen Erden in Sulfidphosphoren; während die letzteren im Mittel noch mehrere Ångström breit sind, ist eine im Flußspat fast immer sehr helle Linie bei 5736 Å schon bei Zimmertemperatur wenig breiter als die *D*-Linien einer Kochsalzflamme, bei der Temperatur der flüssigen Luft sinkt ihre Breite unter 0,1 Å; ähnliches gilt für zahlreiche weitere Linien. Andererseits scheinen manche in den MORSEschen Aufnahmen vorkommenden breiteren Banden eine Struktur zu besitzen, so daß sie bei größerer Auflösung gleichfalls in feine Linien zerfallen dürften.

Die Erregungsverteilung für die Linienfluoreszenz des Flußspats liegt vollständig im Ultraviolett, etwa zwischen 2000 und 3500 Å, also im selben Gebiet wie für die mit seltenen Erden aktivierte Oxyd- und Sulfidphosphore (vgl. Tab. 44), während die oben erwähnten von Mn usw. herrührenden breiten Banden durch Licht weit größerer Wellenlänge hervorgerufen werden können. Die Erregungsverteilung ist jedoch nicht für alle Linien gemeinsam, je nach der Wellenlänge des erregenden Lichtes nimmt das Phosphoreszenzspektrum ein ganz verschiedenes Aussehen an. Tab. 48 zeigt die Hauptlinien der Emission eines Krystalls bei Verwendung verschiedenen Elektrodenmaterials zur Erzeugung des erregenden Funkenlichtes. Man sieht, daß nur die wenigsten Hauptlinien den verschiedenen Spektren gemeinsam sind, und selbst diese geringe Übereinstimmung dürfte vermutlich bei dem zu kleinem Auflösungsvermögen der verwandten Optik nur scheinbar sein. Das zeigt sich besonders deutlich in den Liniengruppen

zwischen 5710 und 5740 Å, die in den meisten Spektren mehr oder weniger hervortritt und in Tab. 48 mit Angabe der relativen Intensitäten ausgesondert worden ist. Manche der darin zwischen den einzelnen Vertikalkolonnen auftretenden Wellenlängendiffe-

Tabelle 48. Emissionsspektren eines Fluoritkrystals bei Erregung mit dem Lichte verschiedener Funkenstrecken.

Intensitäten (eingeklammert) in willkürlichen Einheiten geschätzt.

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

renzen könnten allenfalls durch Meßfehler erklärt werden, für die außerordentlichen Unterschiede in der Intensitätsverteilung ist eine solche Deutung aber unzulässig, es muß sich vielmehr um eine große Anzahl auf engem Spektralgebiet zusammenliegender scharfer Linien handeln, die gruppenweise ungleiche Erregungsverteilung besitzen und im allgemeinen wohl verschiedenen im



Mineral enthaltenen seltenen Erden zugehören — teilweise mögen wohl auch (wie für das Praseodym in CaO) einer Erde mehrere unabhängige Gruppen entsprechen. Man sieht dies besonders deutlich aus dem Umstande, daß an einem anderen vom gleichen Autor untersuchten Krystall die beiden scharfen Linien 5715 und 5736 bei Erregung mit dem Mg-Funken auch wieder auftreten, während das entsprechende Triplett bei Erregung mit dem Cd-Funken vollständig fehlt.

Außerordentlich verschieden ist im Flußspat die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Bandengruppen: bei Zimmertemperatur befinden sich neben solchen, die nach Erregung langsam abklingen, viele andere noch im unteren Momentanzustand — d. h. die betreffenden Zentren werden wohl angeregt, sie vermögen Energie aufzuspeichern, und zwar über sehr große Zeiten hin —, ohne sie zu reemittieren. Daher ist hier das Phänomen der Thermoluminescenz besonders gut zu beobachten: lange im Dunkel aufbewahrte Materialproben zeigen bei Erwärmung eine prachtvolle Luminescenz, in der viele Linien zum Vorschein kommen, die im Phosphorescenzspektrum bei Zimmertemperatur nicht vorhanden waren. So ist das Thermoluminescenzspektrum des von MORSE untersuchten Flußspats gegenüber seinem Phosphorescenzspektrum bei Zimmertemperatur auffallend reich an Linien im Blau. Vollständiges Ausleuchten dieser „Hitzebanden“ wird in manchen Fällen erst bei Erwärmung auf Rotglut erzielt; dabei tritt aber häufig auch eine Verfärbung des Krystalls ein, das nach erfolgter Abkühlung dann dauernd ein geändertes Luminescenzspektrum aufweist. Möglicherweise mag dies wenigstens manchmal durch eine teilweise Überführung des CaF in CaO durch die Erhitzung an der Luft verursacht werden; es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß die Thermoluminescenz dieser Flußspatsorten überhaupt nicht vorangehender Erregung durch Licht ihren Ursprung verdankt, sondern einer Umlagerung der gitterfremden Atome im Innern des Krystalls<sup>1</sup>.

Da Flußspat im allgemeinen in gut ausgebildeten Krystallen vorkommt, so macht hier die Koexistenz von Bandengruppen mit ganz verschiedener Temperaturabhängigkeit und Nachleuchtdauer für die Deutung der Phosphorescenz durch lichtelektrische Leitungsprozesse besondere Schwierigkeit.

<sup>1</sup> Vgl. § 10 über Radiophotoluminescenz.

## § 6. Aluminiumoxydphosphore: Rubin.

Der einzig quantitativ untersuchte Aluminiumoxydphosphor ist der Rubin, in dem zuerst BOISBANDRAN das Chrom als wirk-sames Metall nachgewiesen hat; daß ganz reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht lumineszenzfähig ist, hat G. C. SCHMIDT gezeigt. Doch genügt schon die Anwesenheit von  $10^{-3}\%$  Chromoxyd, um das Auftreten einer tiefroten Fluoreszenz zu verursachen; bis auf die Intensität ist das Fluoreszenzspektrum das nämliche für den farblosen Korund, den roten Rubin, den blauen Saphir (der seine Blaufärbung anderen Fremdmetallen verdankt); auch sind in dieser Hinsicht natürliche Steine von synthetischen nicht zu unterscheiden. Andere Phosphore (etwa Sulfidphosphore) mit Cr zu aktivieren, ist bisher noch nicht gelungen: es wäre das darum sehr interessant, weil der Rubin in vieler Beziehung ein von fast allen anderen Phosphoren weit abweichendes Verhalten zeigt; er besitzt nämlich eine Anzahl sehr schmaler Absorptionslinien bzw. -banden, die sich in drei Gruppen zusammenfassen lassen: eine im Rot, eine im Gelb, eine im Blau. Die Krystalle sind dichroitisch — die Absorptionslinien haben im ordentlichen Spektrum sehr viel größere Intensität als im außerordentlichen. Daneben ist noch ein zweites ganz anders geartetes Absorptionsspektrum vorhanden, das im Violett und darüber hinaus durch ein kontinuierliches, mit abnehmender Wellenlänge immer stärker werdendes Undurchlässigkeitsgebiet charakterisiert ist, im Grüngelb aber eine zwar an  $1000 \text{ \AA}$  breite, doch immerhin wohldefinierte Bande mit einem Maximum bei  $5550 \text{ \AA}$  bildet. Diese Bande, die übrigens auch die tiefrote Färbung des Rubins im durchfallenden Licht verursacht, hat bezüglich ihrer spektralen Lage eine Temperaturabhängigkeit, die derjenigen für die  $d$ -Maxima der Lenardphosphore durchaus entspricht, sie dürfte wohl ebenfalls dem „gestörten Gitter“ des Grundmaterials zuzuschreiben sein (Abb. 82); daß diese Störung aber von der Einlagerung der Cr-Atome her-rührt, geht aus der Farblosigkeit des reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im durchfallenden Licht hervor.

Im kontinuierlichen Absorptionsgebiet (im ultravioletten Teil sowohl als im grüngelben) absorbiertes Licht ruft die Fluoreszenz hervor, und zwar ist deren spektrale Intensitätsverteilung unab-hängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes, es handelt

sich also um eine einheitliche Bandengruppe. Daß auch noch Licht des Spektralgebietes, in dem die Emissionsbanden liegen, die Rubinfluoreszenz anzuregen vermag, hat schon BECQUEREL angegeben<sup>1</sup> — es ist später von MENDENHALL und WOOD bestätigt worden (138). Das Fluoreszenzspektrum aber ist in allen Einzelheiten eine vollkommene Umkehrung des Linienabsorptionsspektrums oder mindestens von dessen roter Gruppe. Tab. 49 stellt ganz ebensowohl das Absorptions- wie das Emissionsspektrum dar — auch die Polarisation der einzelnen Linien ist in beiden Spektren identisch. Man wird diese Linien in Analogie zu früher Gesagtem den Chromatomen zuschreiben; daß ihre Frequenzen nicht nur in der Emission, sondern auch in der Absorption auftreten, ist bis jetzt — mit einer sofort anzuführenden Ausnahme — ein ganz isolierter Fall, auch nicht etwa mit dem Habitus der Uranyl-salze vergleichbar.

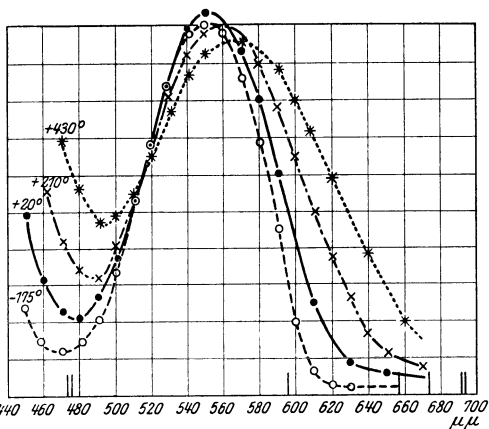


Abb. 82. Absorptionsbande des Rubins.

Allein der Smaragd zeigt in dieser Beziehung dasselbe Verhalten wie der Rubin, und da auch hier wieder Cr das wirksame Metall abgibt, während das Grundmaterial aus einem kristallinen Aluminium-Beryll-Silicat besteht, muß man wohl das Cr als den Träger der besonderen, diese Phosphore auszeichnenden Eigenschaft halten. Dabei ist in seinen Einzelheiten das Spektrum des Smaragdes ein wesentlich anderes als das des Rubins, am intensivsten ist eine Linie bei 6794 Å und eine noch nicht ganz aufgelöste Liniengruppe bei 6225 Å. Ähnliche schmale, in Rotorange gelegene Emissionsbanden hat schließlich BECQUEREL noch am Spinell beschrieben, einem Magnesium-Aluminiumoxyd, dessen Färbung auch auf die Anwesenheit von Cr-Oxyd zurückgeführt wird (die am Spinell außer-

<sup>1</sup> Vergl. Fußnote S. 2.

dem häufig beobachteten breiten Fluoreszenzbanden im Grün dagegen dürften dem Mn zuzuschreiben sein, das sich gleichfalls als Verunreinigung nachweisen läßt), sowie am Cyanit, in dem man daraufhin wohl abermals Cr als wirksames Metall annehmen darf (vgl. Tab. 51 auf S. 312).

Wie aus Tab. 49 ersichtlich, rücken alle Linien des Rubinfluoreszenzspektrums mit abnehmender Temperatur nach kürzeren Wellenlängen und werden dabei immer schmaler: die beiden weitaus am stärksten hervortretenden Banden (in der Tabelle mit  $R_1$  und  $R_2$  markiert) haben bei Zimmertemperatur noch eine

Tabelle 49. Ordentliches Absorptions- bzw. Emissionsspektrum des Rubins. ( $\lambda$  in Å.)

Temperaturen		
-190°	+18°	+225°
6575 } schwache	6590 } schwache Bande	6610 } sehr schwache Bande
6585 } Doppellinie	bis	
6678 } schmale Bande	6690 } schwache Bande	
$R_1$ , 6918 } starke Linie	6926 } intensive Bande	6945 } fast zusammen-
$R_2$ , 6932 } sehr starke Linie	6941 } sehr starke Bande	6960 } hängend
6976 } schwache Linie	6980 } verwaschene	6990 } bis
6985 } schwache Linie	bis	7100 } unscharfe Streifen
7006 } scharfe Linien	6990 } Streifen	
7036 } scharfe Linien	7016 } schmale Banden	
	7040 } schmale Banden	

Breite von 2 Å, bei  $-180^\circ$  erscheinen sie in einem stark auflösenden Spektrometer als helle scharfe Linien, dabei nimmt ihre Gesamtintensität in der Emission noch merklich zu. Die Nachleuchtdauer der Rubinphosphoreszenz ist bei Zimmertemperatur von der Größenordnung  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  sec, wird auch bei  $-180^\circ$  nicht wesentlich länger — ob bei noch tieferen Temperaturen ein unterer Momentanzustand erreicht wird, ist nicht bekannt.

Die nach den Achsen der Krystalle orientierte Polarisation der einzelnen Phosphoreszenz- bzw. Absorptionslinien beweist, daß die Träger dieser Eigenschwingungen, also die Cr-Atome, nicht irgendwie (nach Art einer festen Lösung) zufällig in das Grundmaterial eingelagert sind, sondern tatsächlich Teile des Krystallgitters bilden. Dabei ist zu betonen, daß sowohl die Emissions- als die Absorptionslinien im ordentlichen Spektrum weit intensiver als im außerordentlichen, daß also nicht etwa jene, ursprünglich unpolarisiert, erst durch ungleichmäßige Reabsorption der beiden Komponenten ihre Polarisation erhalten können.

Eine besondere Eigentümlichkeit der Linien des Rubins und des Smaragds, die sich bei keinem anderen Phosphor wiederfindet, ist schließlich noch, daß sie im Magnetfelde Zeemaneffekte zeigen, die wiederum für das Absorptions- und Emissionsspektrum in bezug auf Typus und Aufspaltungsgröße völlig identisch sind. Vor allem bei tiefen Temperaturen ist die Wirkung gut zu beobachten. So werden die beiden *R*-Linien des Rubins in unsymmetrische Quadrupletts zerlegt, ein schwaches Dublett bei 6988—6990 Å (in Tab. 49 nicht aufgenommen) wird bei zunehmender Magnetfeldstärke anfangs verwaschen und zieht sich dann in eine Linie im Schwerpunkt des ursprünglichen Dubletts zusammen usf. Es ist bemerkenswert, daß weder die schärfsten Linien der seltenen Erden in Fluoridphosphoren, noch auch der Uranylsalze in Feldern bis zu 20000 Gauß die leiseste Andeutung von Zeemaneffekten erkennen lassen (15, 17, 38, 39).

VERNEUIL hat auch synthetische Korunde (Aluminiumoxyde) hergestellt, die statt mit Cr mit anderen Metallzusätzen versetzt waren. Über derartige Aluminium-Nickel- und Aluminium-Vanadium-Oxydphosphore findet sich jedoch in der Literatur nur die qualitative Mitteilung, daß sie bei Erregung mit ultraviolettem Licht intensiv gelb phosphorescieren. WIEDEMANN und SCHMIDT zählen unter den von ihnen untersuchten „festen Lösungen“ Aluminiumoxyde auf, die infolge von Aktivierung mit Mn oder Cu eine grüne bzw. weißlichgrüne Phosphoreszenz aufwiesen: doch handelte es sich auch hier wieder um die Emission breiter Banden und nicht schmaler Linien wie beim Rubin.

## § 7. Silicatphosphore. Borstickstoff.

Zinksilicatphosphore, in der Natur als „Willemit“ vorkommend, sind als synthetische Produkte mit Mn, Ag und Bi aktiviert worden; über die ungleiche Krystallstruktur, die man an Mn-Präparaten mit ungleicher Emissionsfarbe feststellen konnte, wurde schon auf S. 279 berichtet. Nach den Messungen von GRUHL hat es jedoch eher den Anschein, daß es sich hier wieder um die sukzessive Verschiebung einer Bande und nicht um das Nebeneinander dreier verschiedener Bandenarten handelt, um so mehr als die grün, gelb oder rot leuchtenden Phosphore alle identisch dieselbe Erregungsverteilung mit einem Maximum

( $d_1$ ) bei 370 und einem zweiten kräftigeren ( $d_2$ ) bei 270  $\mu\mu$  aufweisen. Ob der hier auch wieder mögliche teilweise Ersatz des Zinksilicats durch Cadmiumsilicat (bis zu 20%) eine ähnliche Verlagerung der Emissionsbande verursacht wie beim ZnS, ist noch nicht untersucht worden (<sup>417</sup>).

Rein qualitative Angaben, die sich wesentlich auf die Beschreibung der Fluoreszenzfarbe beschränken, finden sich über Zink-

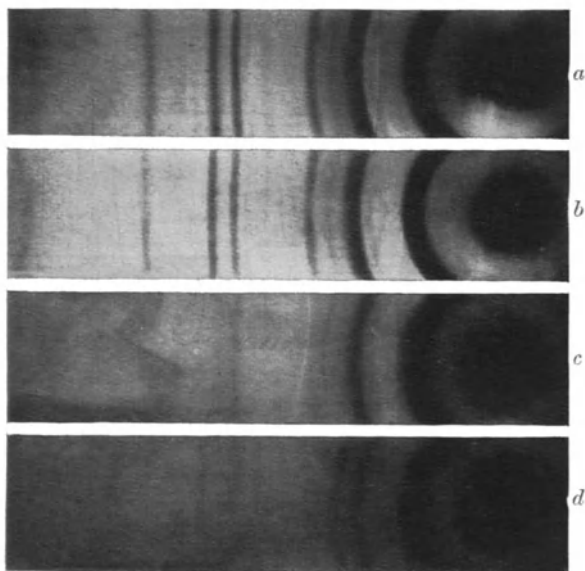


Abb. 83. Debye-Scherrer-Diagramme von phosphoreszierendem und nichtphosphoreszierendem Borstickstoff.

silicatphosphore mit Zusätzen von Mo, Tl, Ce, Nd und anderen seltenen Erden; desgleichen über mit Nd aktivierte Silicate von Mg, Ca, Sr, Cd, La, Hg und schließlich auch noch über die Titanate und Zirkonate von Zn, ebenfalls mit Nd als wirksamem Metall: alle diese Präparate zeigen sehr intensive Phosphoreszenz (<sup>394</sup>).

Als letzter gut untersuchter, den Lenardphosphoren nahestehender Phosphor<sup>1</sup> ist schließlich der Borstickstoff zu nennen,

<sup>1</sup> Wegen der neuen von POHL und seinen Mitarbeitern hergestellten Alkali-Halogenid-Phosphore, über deren Lumineszenzeigenschaften bis jetzt noch keine Veröffentlichungen vorliegen, vgl. Fußnote 2 auf S. 182.

dessen Lumineszenzeigenschaften erst in allerletzter Zeit von E. TIEDE und HENRIETTE TOMASCHEK aufgeklärt worden sind. Ein besonderes Interesse besitzt diese Verbindung darum, weil einerseits für sie an Hand von Debye-Scherrer-Photogrammen ganz eindeutig nachgewiesen werden konnte, daß nur krystallinische Proben leuchtfähig sind, wobei die krystallisationsfördernde Wirkung von Flußmitteln bei der Präparation besonders zur Geltung kam: die für die Aufnahmen *b* und *c* der Abb. 83 verwandten Präparate sind nach dem gleichen Verfahren (aus Borsäure und Harnstoff) hergestellt, *b* jedoch unter Zusatz eines Flußmittels, wie Borsäure, NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das krystallisierend wirkt und nachträglich wieder ausgewaschen werden kann; der im Fall *a* verwandte Darstellungsprozeß liefert stets krystallinen, der im Falle *d* stets amorphen Borstickstoff. Andererseits

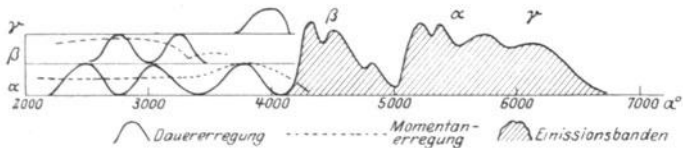


Abb. 84. Erregung und Emissionsverteilung eines BC-Nitridphosphors.

aber wurde hier zum erstenmal als einziges aktivierendes Element kein Metall, sondern der Kohlenstoff festgestellt; nur wenn bei der Präparation die letzten Spuren organischer Verunreinigungen ferngehalten wurden, konnten — auch im krystallinen Zustand — nicht leuchtfähige Produkte erzielt werden. TIEDE und TOMASCHEK vermuten, daß Kohlenstoff als zwar gitterfremdes, aber doch entsprechend seiner Nachbarstellung im periodischen System zwischen Bor und Stickstoff noch genügend verwandtes Element für einen Einbau in das BN-Gitter besondere Eignung besitzt, ebenso wie das bei den (später aufgefundenen) mit C aktivierten Siliciumsulfiden der Fall war, oder wie das dem Zn benachbarte Cu im phosphoreszierenden ZnS die wichtigste Rolle als wirksames Metall spielt (602, 603).

In bezug auf den Absorptions- und Emissionsprozeß ist die Analogie zwischen den eigentlichen Lenardphosphoren und dem BC-Nitridphosphor fast vollständig: er besitzt mehrere verwaschene, aber eine deutliche Struktur aufweisende Emissions-

banden, die voneinander unabhängig, d. h. durch verschiedene Temperaturalagen und verschiedene Erregungsverteilung charakterisiert sind (Abb. 84). Die grünelbe Bande  $\alpha$  ist als Hauptbande bei allen Präparaten vorherrschend, tritt aber bei höheren Temperaturen (oberhalb  $120^\circ$ ) mehr gegenüber der violetten Bande  $\beta$  zurück; die an sich meist schwache Bande im Orange ( $\gamma$ ) ist von der Temperatur am wenigsten abhängig. Als charakteristisch für den Kohlenstoff erscheint es, daß jede dieser Emissionsbanden wieder in eine Anzahl ziemlich deutlich getrennter Teilbanden zerfällt, was beim SiC-Sulfidphosphor gleichfalls gilt (Abb. 78, letzte Zeile!) und entschieden an das Verhalten der typischen organischen Phosphore (mit Benzolderivaten aktivierte Borsäurephosphore usw.) erinnert<sup>1</sup>: auch in diesen gilt ja das C-Atom als Träger der Lichtemission. Die Erregungsverteilung der BC-Nitridphosphore, fast ganz im Ultraviolett gelegen, weist die charakteristischen *d*-Maxima auf: für die  $\alpha$ -Bande sind deren drei beobachtet worden, daneben existiert für das relativ sehr kräftige Momentanleuchten eine Erregungsverteilung ohne ausgeprägte Selektivität, nur mit ziemlich scharfer Begrenzung an ihrem langwelligen Ende. Das Leuchten besitzt durchweg ziemlich kurze Dauer, das Abklingen läßt sich nie über etwa zwei Minuten hinaus verfolgen. Ausleuchtung oder Tilgung wurde nicht beobachtet.

## § 8. Auf kaltem Wege herstellbare Krystallphosphore (Wiedemannphosphore).

Die sämtlichen bisher besprochenen Phosphore vom Typus der Lenardphosphore bedurften, abgesehen von der Aktivierung durch die Atome eines fremden Elements, um leuchtfähig zu werden starker Erhitzung bei der Präparation, oft unter Zuhilfenahme eines Flußmittels — nach der hier hauptsächlich im Anschluß an die Arbeiten von TIEDE und SCHLEEDE vertretenen Ansicht, weil sie nur auf diese Weise in die für die Phosphoreszenz notwendige krystallinische Form überführt werden können. Salze dagegen, die auch auf kaltem Wege, etwa aus wässerigen Lösungen als Krystalle zu gewinnen sind, können dann auch ohne weitere Präparation die Erscheinung der Phosphoreszenz zeigen, freilich

<sup>1</sup> Vgl. Abb. 65, S. 233.



meist mit kleinerer Intensität und Nachleuchtdauer als die Lenardphosphore, bei denen vielleicht doch die bei der Krystallisation aus einer schnell abkühlenden Schmelze auftretenden Spannungen im Krystall noch besondere Bedeutung besitzen mögen. Daß Sulfate, Nitrate, Acetate usw. zahlreicher Metalle, vor allem der Alkalien und Erdalkalien, sehr oft Lumineszenzvermögen besitzen, war schon BECQUEREL bekannt, ebenso daß die aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle vielfach erst durch gelindes Erwärmen wasserfrei gemacht werden müssen, um ihre volle Leuchtfähigkeit zu erreichen. Von E. WIEDEMANN sind dann solche Phosphore ausführlich auf die Farbe des emittierten Lichtes, auf den Einfluß vorübergehender Erwärmung usw. untersucht worden: er fand, daß durch länger dauerndes Erhitzen (nicht Schmelzen!) die aus wässriger Lösung ausgefallten mikrokristallinen Präparate an Nachleuchtdauer stark gewannen — doch wohl nicht nur infolge fortschreitender Austreibung von Krystallwasser, sondern durch Begünstigung des Krystallisationsprozesses. Auch die große Bedeutung von Fremdmetallzusätzen zu seinen Phosphoren war ihm nicht entgangen, doch hielt er immerhin die reinen Grundmaterialien gleichfalls für lumineszenzfähig. Daß dem nicht so ist, wurde vielmehr auch hier erst nach der Klärung der bei den Lenardphosphoren herrschenden Bedingungen erkannt. So konnte in neuerer Zeit von WAGGONER gezeigt werden, daß das Cadmiumsulfat des Handels, auch wenn es als „purissimum“ gilt, immer mehr oder weniger stark phosphoresciert, daß es aber durch vielfaches fraktioniertes Umkrystallisieren seine Leuchtfähigkeit vollkommen verliert. Doch genügen schon die geringsten Verunreinigungen im Lösungsmittel, um sie wiederherzustellen: Anwesenheit von  $0,1\frac{0}{00}$  Zinksulfat verursacht das Auftreten einer intensiven blaugrünen Phosphoreszenzbande bei ultravioletter Erregung; ähnlich erscheinen durch den Zusatz von Mg- oder Na-Salzen Phosphoreszenzbanden im Gelb oder im Grün. Auffallend ist dabei, daß die spektrale Emissionsbande sehr stark durch das Anion des zur Aktivierung verwandten Na-Salzes beeinflusst wird (Tab. 50) <sup>(244)</sup>. TRAVNIČEK hat auch Sulfate von Ba und Mg mit Sm aktiviert: sie zeigen bei starker Fluoreszenz nur geringes Nachleuchten, ihre Emissionsspektren besitzen durchaus den früher für die Sm-Sulfid- oder Oxydphosphore beschriebenen Typus <sup>(606)</sup>.

Eine für die Bedeutung der ganzen Verhältnisse sehr lehrreiche Zwischenstellung zwischen diesen Krystallen und den Lenardphosphoren nimmt das Calciumwolframat ein: aus kalter Lösung wird es, wie Debye-Scherrer-Aufnahmen beweisen, als amorphes Pulver ausgefällt und ist dann, auch bei Anwesenheit aktivierender Zusätze, nicht im geringsten luminescent (*a* in Abb. 85); läßt man ein derartiges Pulver längere Zeit liegen, so geht es allmählich in die krystalline Modifikation über, wie sich wieder aus dem Röntgendiagramm erkennen läßt (*c* in Abb. 85). Das Auskrystallisieren durch Altern läßt sich aber außerordentlich beschleunigen durch Erhitzung des amorphen Pulvers. Je höher man die Erwärmung treibt (die jedoch  $1200^{\circ}$  nicht übersteigen darf, weil sich sonst die Verbindung zersetzt), desto schneller bilden sich die phosphoreszenzfähigen Krystalle (*d* in Abb. 85).

Tabelle 50. Phosphoreszenzbanden von Cadmiumsulfat in  $m\mu$ .

Wirksamer Zusatz	NaSiO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> BO <sub>4</sub>	NaF	NaCl	NaBr
Grenzen der Bande	486—604	522—616	471—612	510—580	414—600
Maximum . . . .	510	566	574	540	480

Verwendung eines Flußmittels erleichtert vielleicht den Prozeß um ein wenig, ist aber keineswegs notwendig. Schwach phosphoreszierende Präparate mit einer Andeutung krystalliner Struktur kann man schon durch Ausfällung aus einer heißen Lösung erzielen (*b* in Abb. 85) <sup>(600)</sup>.

Abgesehen von der Möglichkeit, sie auf kaltem Wege herzustellen, unterscheiden sich mit Mn, Cu oder Bi aktivierte Calciumwolframatphosphore von den normalen Lenardphosphoren noch durch eine Besonderheit. Neben ihren durch die Natur des aktivierenden Metalles bedingten individuellen Phosphoreszenzbanden mit verschiedener spektraler Lage, Temperaturabhängigkeit und Erregungsverteilung haben sie alle eine sich über das ganze sichtbare Gebiet erstreckende Emissionsbande mit einem Intensitätsmaximum bei etwa  $500 m\mu$ , deren Dauerzustand erst bei  $-100^{\circ}$  erreicht wird, und die bei Zimmertemperatur also nur als reine Fluoreszenz ohne jedes merkliche Nachleuchten wahrzunehmen ist. Sie wird desto kräftiger, je mehr das Wolframat von allen fremden Beimischungen gereinigt wird, während sie sonst gegen

die charakteristischen Banden des Mn, Cu usw. zurücktritt. Die Wolframate des Bariums und Strontiums verhalten sich denen des Calciums ähnlich, nur ist ihre Lumineszenzfähigkeit viel geringer. Schließlich lassen sich auch die (scheinbar) reinen Molybdate der Erdalkalien zu einer mehr gelblichen Fluorescenz erregen, das Auftreten von Phosphoreszenzbanden als Wirkung zugesetzter Fremdmetalle wurde an ihnen bis jetzt nicht beobachtet. Nach

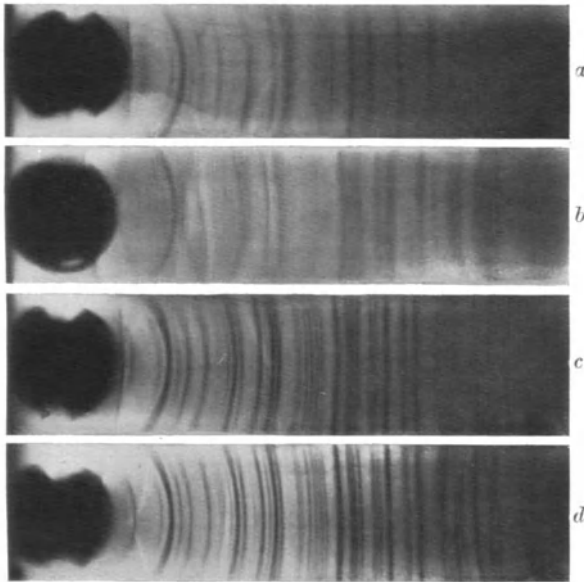


Abb. 85. Debye-Scherrer-Diagramme von phosphoreszierendem und nichtphosphoreszierendem Calciumwolframat.

den neuerdings am Borstickstoff gemachten Erfahrungen ist die Vermutung naheliegend, daß doch wohl auch in diesen Fällen eine schwer zu eliminierende und immer im Ausgangsmaterial vorhandene Verunreinigung sich als der wahre Träger der Fluorescenz wird nachweisen lassen; doch ist es natürlich auch nicht unbedingt ausgeschlossen, daß es sich bei dem Leuchtvermögen reiner Molybdate und Wolframate ähnlich wie bei den Uranylverbindungen um eine Eigenschaft der Moleküle selbst handelt; aus diesem Grunde sind die genannten Verbindungen auch bereits am Ende des achten Kapitels mit aufgeführt worden.

## § 9. Natürliche Mineralien.

Unter den in den letzten Paragraphen behandelten Phosphoren befanden sich bereits mehrere, die wohl synthetisch dargestellt werden können — was allein eine zuverlässige Feststellung des sie aktivierenden Fremdmetalles ermöglicht —, die aber doch weit häufiger in ihrem natürlichen Vorkommen untersucht worden sind: so die  $\text{CaF}_2$ -Phosphore als Flußspat, die  $\text{ZnSiO}_4$ -Phosphore als Willemit oder Troostit, die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phosphore als Rubin usw. Tatsächlich ist die Zahl der phosphorescenzfähigen natürlichen Mineralien eine viel größere als die der synthetisch dargestellten Phosphore, fast alle gefärbten, aber auch

Tabelle 51. Phosphorescierende Mineralien.

Mineral	Eigenfarbe	Aktivierendes Mittel	Lumineszenzfarbe
Diamant (C) . . . . .	wasserklar	(Fe, Ti, Sm ?)	weißlich, rosa, grün, blau
Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) . . . . .	weiß	Mg, Mn	rot, grün, gelb
Arragonit ( $\text{CaCO}_3$ ) . . .	gelblich	Sr (Mg, Fe)	orange
Dolomit ( $\text{MgCaC}_2\text{O}_6$ ) . .	farblos	Mn, Fe	weißlich, rot, grün
Rubin ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) . . . . .	rot	Cr	rot
Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) . . . .	rot	Cr, Mn	rot, grün
Kunzit ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) . . .	lila	Mn (Zn)	bläulich
Smaragd ( $\text{BO}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ )	grün	Cr	orange
Aquamarin . . . . .	hellblau	Li ?	hellgrün
Apatit ( $\text{FCa}_5\text{P}_3\text{O}_{12}$ ) . . .	hellviolett	(Ra!)	gelbgrün
Cyanith $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . . . .	bläulich	Cr ?	rot
Blaues Steinsalz (NaCl)	blauviolett	Na	grünlich <sup>1</sup>

manche farblosen Krystalle, insbesondere die gesamte Reihe der Edelsteine und Halbedelsteine, wäre hier aufzuführen. E. ENGELHARDT nennt allein aus der Sammlung des mineralogischen Instituts der Universität Jena 433 verschiedene phosphorescierende Mineralien, die sich allerdings teilweise nur durch den Fundort unterscheiden. Farbe, Intensität und Dauer des Leuchtens ist nämlich für verschiedene Exemplare derselben Gattung je nach dem Fundort, aber oft sogar für verschiedene Teile eines einheitlichen

<sup>1</sup> Nach Ansicht von GUDDEN und RUPP ist diese Lumineszenz jedoch nicht dem kolloidal gelösten Na zuzuschreiben, sondern anderen gleichzeitig vorhandenen unbekanntem Verunreinigungen.

Krystalles sehr ungleich. Es kommt hier wieder auf die zufällige Beimischung von sehr kleinen Mengen gitterfremder Atome an, die ja auch — wie beim Rubin etwa — für die Eigenfarbe dieser Gesteine im durchfallenden Licht verantwortlich gemacht werden, deren Natur jedoch in den meisten Fällen noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Daß diese Beimischungen nicht immer eine sichtbare Färbung zur Folge haben müssen, weil die betreffenden Absorptionsbanden im Ultraviolett liegen können, ist selbstverständlich; ein Beispiel hierfür bietet der Diamant, von dem manche ganz wasserklare Exemplare eine kräftige blaugrüne oder rötliche, lang nachhaltende Phosphoreszenz aufweisen, die bei anderen Proben fehlt: die einen sind dann stets im langwelligen Teil des ultravioletten Spektralgebietes viel undurchlässiger als die anderen. In Tab. 51 sind die Namen von Mineralien zusammengestellt, bei denen man mit einiger Wahrscheinlichkeit den Träger der Lumineszenzfähigkeit kennt, der gleichzeitig als Ursache für die Eigenfärbung zu gelten hat. Die Liste soll aus der beliebig zu erweiternden Zahl nur wenige Beispiele anführen, auch sind die darin enthaltenen Angaben vielfach als bloße Mutmaßungen anzusehen. Das gilt um so mehr, als viele natürliche farbige Mineralien durch Erhitzung entfärbt werden, wobei sie oft auch ihre Lumineszenzeigenschaften ändern, ohne daß man über die entsprechende physikalische Änderung in der Anordnung der Atome irgendwelche Aussagen machen könnte; viele werden durch X-Strahlen, Radiumstrahlen oder selbst ultraviolettes Licht verfärbt und gewinnen erst dadurch ihr Lumineszenzvermögen; DÖLTER ist der Ansicht, daß manche Gesteinsarten, z. B. der Apatit, auch in ihrem natürlichen Vorkommen vorangehender Radiumbestrahlung ihre Färbung verdanken, was in der Tabelle durch den Vermerk „Ra!“ angedeutet ist. Auf einen Teil der damit zusammenhängenden Fragen wird im folgenden Paragraphen eingegangen.

## § 10. Durch Bestrahlung verfärbte Krystalle.

Manche reine, sicher von gitterfremden Atomen freie Krystalle, die an sich keine Spur von Lumineszenzfähigkeit besitzen, werden durch die Einwirkung von Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen oder Radiumstrahlen mehr oder weniger tief verfärbt und gewin-

nen dabei alle Eigenschaften eines Phosphors. Es ist anzunehmen, daß infolge der Bestrahlung ein geringer Teil der Metallatome aus dem Ionengitter des Salzes freigemacht oder wenigstens aus ihrer natürlichen Valenzbetätigung gelöst wird und daß diese als störende „gitterfremde“ Atome im Gitter eingelagert bleiben, jedoch in sehr viel feinerer Verteilung als es z. B. bei den als kolloidale Lösungen anzusprechenden natürlichen blauen NaCl-Krystallen der Fall ist. Solche Störungsstellen spielen dann wieder die Rolle der LENARDSchen Phosphoreszenzzentren, sie geben Anlaß zum Auftreten selektiver Absorptionsbanden, in denen lichtelektrische Leitung und Phosphoreszenz angeregt werden kann. Am besten ist mit Rücksicht auf diesen ganzen Erscheinungskomplex quantitativ das Steinsalz untersucht, erst durch RÖNTGEN und JOFFÉ, dann durch GUDDEN und POHL und ihre Mitarbeiter. Der natürliche rein weiße Krystall wird durch Röntgenbestrahlung in der Durchsicht gelblich bis bräunlich, die Tiefe der Verfärbung bzw. die ihr entsprechende Zahl der gebildeten Zentren nimmt zunächst mit Intensität und Dauer der Röntgenbestrahlung zu, um dann einen Sättigungs- oder wohl richtiger Gleichgewichtszustand zu erreichen, indem durch die Röntgenbestrahlung auch wieder eine Rückbildung der Zentren hervorgerufen wird. Die Gelbfärbung wird verursacht durch das Auftreten einer selektiven Absorptionsbande, die bei Zimmertemperatur zwischen 350 und 550  $m\mu$  liegt, mit einem wohl definierten Maximum bei 470  $m\mu$  (vgl. Abb. 53, S. 183), bei tieferen Temperaturen aber nach kürzeren Wellen zu rückt und bedeutend schmaler wird (Abb. 86): eben die Erregungsbande der Phosphoreszenz und des lichtelektrischen Leitvermögens. Ein wesentlicher Teil der über die Beziehung zwischen diesen beiden Phänomenen in anderem Zusammenhang gemachten quantitativen Angaben sind am gelb verfärbten Steinsalz gewonnen worden, das infolge der bei ihm gegebenen relativ einfachen Verhältnisse sehr viel zur Aufklärung des ganzen Krystallphosphoreszenzproblems beigetragen hat. Es genügt, hier nochmals auf die Kurven der Abb. 53 bis 55 zu verweisen. Eine Besonderheit des verfärbten „NaCl-Phosphors“ ist es, daß soweit die bisherige, in Anbetracht der geringen Lichtausbeute freilich nicht sehr große Meßgenauigkeit reicht, seine Emissionsbande vollständig mit der Absorptionsbande zu koinzidieren scheint, es sich also hier um eine Art von

„Resonanzphosphoreszenz“ handelt: der Emissionsprozeß ist die direkte Umkehr des Absorptionsprozesses, hat dieser die lichtelektrische Abspaltung eine „Photoelektrons“ zur Folge, so wird jener durch das Eintreten eines Elektrons in die so entstandene Lücke ohne jeden Zwischenmechanismus ausgelöst. Ist der Krystall durch Licht einer Wellenlänge voll erregt, so trägt nachfolgende Bestrahlung mit Licht einer anderen noch in das Absorptionsgebiet des unerregten Phosphors fallenden Wellenlänge nicht zu einer weiteren Er-

höhung der Phosphoreszenzhelligkeit bei; man muß daraus wohl schließen, daß der ganze Verlauf der Absorptionskurve *b* in Abb. 53 den erregten Zentren oder aber auch hier neben den Dauerzentren vorhandener Momentanzentren zuzuschreiben ist. Der NaCl-Phosphor befindet sich, wie Abb. 54 und 55 zeigt, bei 20° noch im unteren

Momentanzustand, zwischen 20 und 100° im Dauerzustand, oberhalb 100° im oberen Momentanzustand (421, 422, 401).

Nach den Beobachtungen von URBACH ist am durch Radiumstrahlen verfarbten Sylvit, der sich in allen wesentlichen Stücken ebenso verhält wie Steinsalz, ein Zusammenfallen von Absorptions- und Emissionsmaximum nicht gegeben — das erste liegt bei 550, das zweite bei 500  $\mu\mu$ , was allerdings, wenn Absorptions- und Erregungsverteilung wieder identisch sind, in einem einzigartigen Widerspruch zur STOKESSchen Regel steht. Doch mag die Erklärung hierfür darin zu suchen sein, daß die Verhältnisse für solche Verfärbungsphosphore sehr viel komplizierter liegen als sonst, worauf im folgenden zurückzukommen sein wird (609).

PRZIBRAM hat mit verschiedenen Mitarbeitern an einer Anzahl natürlicher Mineralien — Kunzit, Fluorit, Apatit, Adular usf. —

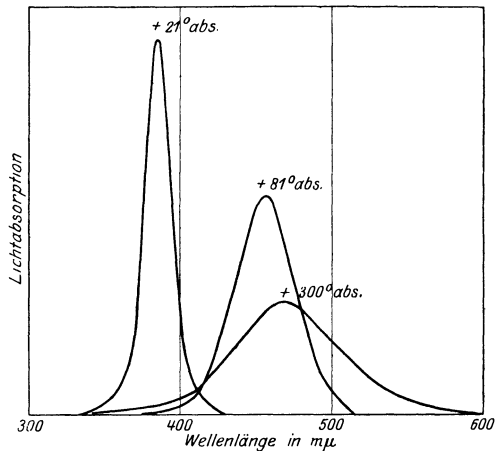


Abb. 86. Absorptionsbanden des verfarbten NaCl bei verschiedenen Temperaturen.

die verfärbende Wirkung vor allem von Radiumstrahlen und die ihnen dadurch mitgeteilte Photolumineszenzfähigkeit, für die er den Namen „Radio-Photolumineszenz“ geprägt hat, ausführlich untersucht. Seine — teilweise älteren — Resultate lassen sich im allgemeinen an die für das NaCl erprobte Deutungsweise anschließen. Quantitative Messungen liegen vor allem über den Kunzit vor; dieser von Natur hellviolette Halbedelstein nimmt bei Radiumbestrahlung ( $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen) oder auch bei Röntgenbestrahlung eine tiefgrüne Färbung an. Während die Phosphoreszenz des natürlichen Kunzits relativ schwach ist und sehr schnell abklingt, läßt sich das weit kräftigere Nachleuchten der verfärbten Krystalle bei Zimmertemperatur über ziemlich lange Zeiten hin verfolgen; durch Temperaturerhöhung läßt sich hier wieder die „Ausleuchtung“ beliebig beschleunigen. Die Erregungsverteilung der Phosphoreszenz zeigt auch, wenn sie auf gleiche absorbierte Energie bezogen wird, in auffallendem Gegensatz zu den am verfärbten Steinsalz gemachten Beobachtungen eine ausgesprochene Selektivität, d. h. das Quantenäquivalentgesetz gilt hier nicht, nach der Ansicht von PRZIBRAM vielleicht darum, weil ein Teil der Strahlung nicht in den leuchtfähigen Zentren, sondern in anderen Teilen des Krystalles zur Absorption gelangt. Dann müßte allerdings die allgemeine Verfärbung gar nicht von den leuchtfähigen Zentren herrühren, und die für diese charakteristische Absorptionsbande müßte im Verhältnis zu der die Verfärbung bedingende nur relativ kleine Intensität besitzen. Das Maximum des Nutzeffektes liegt, wie aus Abb. 87 ersichtlich, bei etwa  $520\text{ m}\mu$ ; die Verlagerung der Erregungsverteilung bei Umkehr der Belichtungsfolge rührt nach PRZIBRAM von einer Art Ermüdung her, indem nach vorangegangener Belichtung jede folgende Belichtung immer kleinere Wirkung hervorruft. Die nur mit einiger Annäherung subjektiv festgestellte spektrale Lage der Emissionsbande ( $700$  bis  $500\text{ m}\mu$ ) scheint hier wieder mit derjenigen der Absorptionsbande zu koinzidieren. Die Analogie zwischen dem verfärbten Steinsalz und dem verfärbten Kunzit wird durch eine weitere ganz unaufgeklärte Eigentümlichkeit des letzteren gestört. Für die ganzen Verfärbungs- und Lumineszenzprozesse am Steinsalz können allein die das Gitter bildenden Na- und Cl-Atome in Betracht kommen. Der an sich farblose Spodumen (ein Lithium-



Alumosilicat) dagegen findet sich in der Natur in zwei gefärbten Modifikationen: der grüngelbe Hiddenit und der lila Kunzit; von diesen ist allein der zweite radio-photoluminescent, es müssen also hier bei der Entstehung der Zentren infolge der Radiumbestrahlung die färbenden Fremdatome, im Kunzit vermutlich Mangan, im Hiddenit möglicherweise Chrom, irgendwie fördernd oder hindernd mitwirken (316, 317, 546, 547, 548, 549).

Die Bildung der photoluminescenzfähigen Zentren durch Röntgen- oder Becquerelstrahlen in Krystallen, die an sich nicht durch Licht zur Phosphorescenz erregt werden können, ist stets

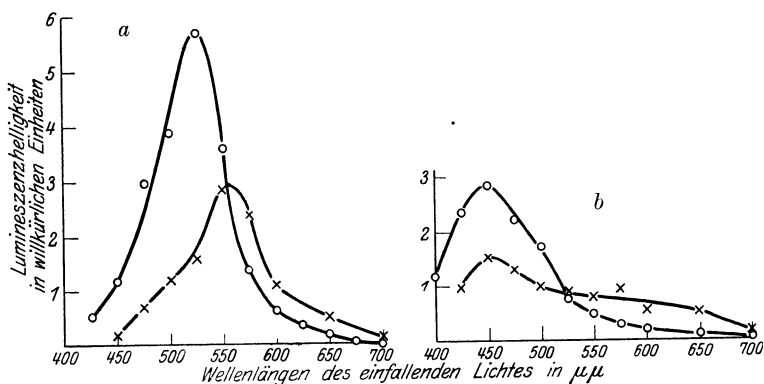


Abb. 87. Phosphorescenz-Erregungsbanden. *a* des verfärbten Kunzits. *b* des verfärbten Fluorits. —○— Belichtungsfolge von violett nach rot. —×— Belichtungsfolge von rot nach violett.

auch selbst von einer die Bestrahlung mehr oder minder überdauernden Phosphorescenz begleitet: „Radioluminescenz“. Durch Erhitzung können die so verfärbten und dann nicht weiter mit erregendem Licht bestrahlten Krystalle wieder in den unverfärbten Zustand zurückgebracht werden: auch dieser Vorgang ist von Lichtemission begleitet: „Radiothermoluminescenz“. Es wäre von großem theoretischen Interesse, mit Sicherheit festzustellen, ob — wie es bis jetzt den Anschein hat — bei allen genannten Prozessen, bei denen überhaupt ein Leuchten beobachtet wird, die Wellenlängen den Luminescenzbanden identisch sind.

Die besondere — bereits oben angedeutete — hier vorliegende Komplikation besteht nämlich darin, daß man es nicht wie bei allen gewöhnlichen Fällen von Photoluminescenz mit nur zwei, sondern mit drei verschiedenen Zuständen des Krystalls zu tun

hat, wie das z. B. von URBACH bei seinen Untersuchungen am Sylvin ausführlich erläutert wird: dem energieärmsten — beim NaCl oder KCl farblosen — Normalzustand I, dem sehr viel energiereicheren verfärbten Zustand II, der durch die Radium- oder Röntgenbestrahlung erreicht wird und der als Ausgangszustand für die Photoluminescenz-erregung dient, und schließlich dem durch Einstrahlung wirksamen Lichtes erreichten Erregungszustand III. Die Lichtemission bei der Photoluminescenz ist fraglos hervorgerufen durch die Rückkehr von III nach II, was schon daraus hervorgeht, daß ein verfärbter Krystall, solange er nicht durch Erhitzung entfärbt wird, immer wieder durch Belichtung erregt und wieder ausgeleuchtet werden kann. Durch Erhitzung dagegen wird der Krystall entfärbt, d. h. von II nach I zurückgebracht: die dabei freiwerdende Energie ist sicher viel größer als das bei der Lichtemission verausgabte Quantum, es ist aber nicht anzunehmen, daß die Lichtemission eine direkte Folge des Übergangs von II nach I ist, da ja dem Zustande I keine im Sichtbaren gelegene Emissionsfrequenz zukommt; sondern vermutlich wird ein Teil der zur Verfügung stehenden Energie — ähnlich wie in früher besprochenen Fällen von sensibilisierter Fluorescenz oder Chemiluminescenz — auf Zentren übertragen, die sich noch im Zustande II befinden und so in den Erregungszustand III gelangen, aus dem heraus schließlich die Lichtemission erfolgt. So ist wohl auch die Beobachtung URBACHS zu verstehen, daß durch rotes oder sogar ultrarotes Licht an verfärbtem Sylvin dessen sehr kräftige blaugrüne Fluoreszenzbande als „Momentanleuchten“ hervorgerufen werden kann: hier handelt es sich nicht um einen wirklichen Widerspruch zum STOKESschen Gesetz, es werden nicht Zentren II „erregt“, sondern es wird nur ihre Rückkehr in den Normalzustand I ausgelöst, wie bei der Ausleuchtung von Lenardphosphoren, und der Lichtanregungsprozeß verläuft dann, und zwar mit größerer Geschwindigkeit und sehr viel günstigerer Ausbeute, ebenso wie bei der Entfärbung durch Erhitzung<sup>1</sup>. Im übrigen vermag auch Bestrahlung

<sup>1</sup> Nicht zu verwechseln mit dieser entfärbenden Ausleuchtung, die durch Absorption im Zustand II hervorgerufen wird, ist die Ausleuchtung der durch Lichteinstrahlung in den Zustand III versetzten Zentren, die der „ausleuchtenden Absorption“ der Lenardphosphore entspricht: vgl. hierzu die Absorptionskurve des erregten verfärbten Steinsalzes in Abb. 53, S. 183.

mit kurzwelligerem Licht eine Entfärbung unter gleichzeitig kräftigem Momentanleuchten hervorzubringen, doch ist hier der zweite Effekt, nämlich erregende Überführung von II nach III mit nachfolgender Phosphoreszenz der entfärbenden Überführung von II nach I überlagert. Der Unterschied zwischen der echten Photolumineszenz und der Erregung durch Entfärbung zeigt sich sehr klar bei einem einfachen, von FRUM mitgeteilten Versuch: von zwei gleich verfärbten Stücken Steinsalz wird nur das eine durch Blaubelichtung erregt; wenn man dann beide im Dunkeln auf  $150^{\circ}$  erwärmt — eine Temperatur, die noch nicht merklich entfärbend wirkt, aber die Lichtemission der durch Einstrahlung erregten Zentren beschleunigt — so leuchtet allein das blaubestrahlte hell auf und klingt ab. Treibt man die Erhitzung weiter auf  $300^{\circ}$ , so leuchten nun beide Stücke ganz gleichmäßig hell und werden dabei entfärbt.

Bei der primären Radiolumineszenz endlich mag entweder teilweise direkt der Zustand III hergestellt werden, oder es mögen zunächst gebildete Zustände II unter der fortdauernden Wirkung der Becquerelstrahlen wieder nach I zerfallen, und der Lichtanregungsvorgang sich weiterhin so abspielen wie bei der Thermolumineszenz: immer also wäre ein Übergang von III nach II als Ursache des eigentlichen Leuchtprozesses anzusehen.

Daß dem nicht immer so zu sein braucht, zeigen Beobachtungen, die WIEDEMANN und SCHMIDT schon sehr viel früher angestellt haben und die in Analogie jetzt wohl als Fälle von Kathodothermolumineszenz zu bezeichnen wären; ihr Versuchsmaterial bestand nämlich aus an sich bereits photolumineszenten Substanzen, aus Sulfaten etwa oder Carbonaten vom Typus der „Wiedemannphosphore“. Diese erwiesen sich durchweg auch als kathodoluminescent; überdies gewannen sie aber durch länger dauernde Kathodenbestrahlung die Eigenschaft der Thermolumineszenzfähigkeit: bei darauf folgender Erhitzung leuchteten sie hell auf, und zwar anscheinend auch wieder mit denselben Emissionsbanden, die für die ursprüngliche Photo- und Kathodolumineszenz charakteristisch war; Bestrahlung mit Phosphoreszenz erregendem Licht dagegen rief keine darauf folgendes Thermolumineszenzvermögen hervor. Auch hier handelt es sich wieder um drei verschiedene Zustände I, II und III; II ist aber jetzt unstabil und III relativ sehr stabil: Lichteinstrahlung führt von I nach II,

Kathodenbestrahlung zum mindesten teilweise von I nach III, darauf folgende Erwärmung von III nach II, die Lichtemission aber ist jetzt immer Begleiterscheinung des Übergangs von II nach I. Eine Herabsetzung der Thermolumineszenzfähigkeit vorher kathodenbestrahlter Krystalle durch Belichtung mit ultrarotem oder sichtbarem Licht wurde auch hier festgestellt, wobei besonders nachgewiesen wurde, daß es sich nicht um eine bloße Wärmewirkung handelte — etwaiges Auftreten einer gleichzeitigen Lichtemission („Ausleuchtung“) wurde anscheinend nicht beobachtet.

Wie schon erwähnt, ist vermutlich die Farbe und auch die Lumineszenzfähigkeit mancher natürlicher Mineralien durch die fortgesetzte Wirkung eingeschlossener radioaktiver Substanzen hervorgerufen. Als einen in dieser Beziehung besonders lehrreichen Fall nennt PRZIBRAM einen photolumineszenten gelben Kalzit von Niederrabenstein (Sachsen), der durch Erhitzung unter heller orangefarbener Thermolumineszenz entfärbt wird; Farbe, Photolumineszenz- und Thermolumineszenzfähigkeit können durch Radiumbestrahlung leicht wiederhergestellt werden; dasselbe gilt für zahlreiche Fluorite. Andererseits hat G. HOFFMANN in einer Reihe natürlicher farbiger Flußspatproben die Anwesenheit wenn auch nur geringer Mengen von radioaktiven Substanzen nachweisen können, und zwar stieg bei dem von ihm untersuchten Material die Tiefe der Färbung mit dem Radiumgehalt.

Daß auch Gläser durch Röntgen- und Radiumstrahlen verfärbt werden, ist eine allgemein bekannte Erscheinung, ebenso daß sie gleichzeitig durch diese Strahlen zu intensiver Fluoreszenz angeregt werden können. In weiterer Analogie mit den Krystallen sind die so verfärbten Gläser in weit höherem Grade photoluminescent als die unverfärbten; und schließlich beobachtet man — was wohl ebenfalls von E. WIEDEMANN zuerst beschrieben worden ist — auch an ihnen intensive Thermolumineszenz, wenn man sie durch Erwärmung — es genügen hierzu schon Temperaturen von etwa  $100^{\circ}$  — wieder entfärbt.

# Verzeichnis der seit 1908 erschienenen Arbeiten über Photoluminescenz<sup>1</sup>.

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

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

- (a) WOOD, R. W.: Researches in physical optics I and II. New York, Columbia Univ. Press 1913 and 1919.
- (b) NICHOLS, E. and H. L. HOWES: Fluorescence of the uranyl salts. Carnegie Inst. Wash. Pub. 1919. Nr. 288.
- (c) KAUFFMANN, H.: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Stuttgart 1920.
- (d) BEILBY, G.: Aggregation and flow of solids. (Kap. IX.) London: Macmillan u. Co. 1921.
- (e) MERRITT, E., E. L. NICHOLS and C. D. CHILD: Selected topics in the field of luminescence. Bull. Nat. Res. Council. Washington 1923.
- (f) HENRI, V.: Structure des Molécules. Paris 1925.
- (g) Molecular spectra in gases. Bull. Nat. Res. Council. Washington 1926. (F. W. LOOMIS.)
- (h) Handbuch der Radiologie. Bd. VI. Leipzig 1925. (G. Joos.)
- (i) Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie. Bd. IV, 2. Berlin und Leipzig 1926. (R. TOMASCHEK.)
- (k) Handbuch der Physik. Bd. XXIII. Berlin 1926. (P. PRINGSHEIM.)
- (l) Handbuch der physikalischen Optik. Bd. II, 1. Leipzig 1927. (R. TOMASCHEK.)
- (m) Handbuch der Experimentalphysik. Bd. XXI. Leipzig 1927. (E. v. ANGERER und G. JOOS.)
  - (1) ANDREWS, W. S.: Improved form of phosphoroscope. Gen. Electr. Rev. Bd. 20, S. 259. 1917.
  - (2) BACHEM, A.: Spektrale Untersuchungen über die Phosphorescenz und die Erregungsverteilung einiger Erdalkaliphosphore. Ann. d. Phys. Bd. 38, S. 697. 1912.
  - (3) BÄCKLUND, A. v.: Zur Theorie der Fluorescenz. Ark. f. Mat., Astron. och Fys. Bd. 6, S. 10. 1910.

---

<sup>1</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern [ ] verweisen auf die Seiten, auf denen im Text der Inhalt der betreffenden Arbeiten ausführlicher behandelt ist.

- (4) BALY, E. C.: Light absorption and fluorescence I. *Phil. Mag.* (6) Bd. 27, S. 632. 1914. [215]
- (5) — Light absorption and fluorescence II. *Phil. Mag.* (6) Bd. 29, S. 223. 1915.
- (6) — Light absorption and fluorescence III. *Phil. Mag.* (6) Bd. 30, S. 510. 1915.
- (7) — Theory of absorption, fluorescence and phosphorescence. *Astro-phys. 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. *Trans. Chem.* Bd. 101, S. 1469. 1912.
- (10) — and F. O. RICE: Chemical reactivity and absorption spectra. *Trans. Chem.* Bd. 101, S. 1475. 1912.
- (11) — and F. G. TRYHORN: Light absorption and fluorescence IV: Concentration and absorption. *Phil. Mag.* (6) Bd. 31, S. 417. 1916.
- (12) BANCROFT, W. D.: Die chemischen Vorgänge bei der Phosphorescenz. *ZS. f. phys. 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. *C. R.* Bd. 151, S. 859. 1910.
- (14) — Sur le renversement des bandes de phosphorescence. *C. R.* Bd. 151, S. 981. 1910. [240]
- (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. *C. R.* Bd. 151, S. 1344. 1910. [305]
- (16) — Sur la durée de la phosphorescence des sels d'uranyle. *C. R.* Bd. 152, S. 511. 1911. [250]
- (17) — Sur les modifications magnétiques des bandes de phosphorescence et d'absorption du rubis et sur une question fondamentale de magnéto-optique. *C. R.* Bd. 152, S. 183. 1911. [305]
- (18) — Sur la propagation de la lumière dans les corps fluorescents. *C. R.* Bd. 153, S. 936. 1912. [180]
- (19) — et A. et H. K. ONNES: On phosphorescence at very low temperatures. *Proc. Amsterdam* Bd. 12, S. 76. 1909. [246]
- (20) — — Phosphorescence des sels d'uranyle aux très basses températures. *C. R.* Bd. 150, S. 647. 1910; *Ann. chim. phys.* Bd. 20, S. 145. 1910. [246]
- (21) BERREL, J.: Über die Fluorescenz der Platindoppelsalze. *ZS. f. wiss. Photogr.* Bd. 11, S. 150. 1912.
- (22) BORISSOW, P.: Die Energieverteilung in den Emissionsspektren der CaBi- und SrBi-Phosphore. *Ann. d. Phys.* Bd. 42, S. 1321. 1913.
- (23) BRETEAU, P.: Sur la préparation du sulphure de calcium phosphorescent. *C. R.* Bd. 161, S. 732. 1915.
- (24) BRÜNINGHAUS, M. L.: Sur la loi de l'optimum de phosphorescence. *C. R.* Bd. 149, S. 1375. 1909. [268]

- (25) BRÜNINGHAUS, M. L.: Recherches sur la phosphorescence. Ann. chim. phys. Bd. 20, S. 519. 1910; Bd. 21, S. 210. 1910.
- (26) — Une rélation entre l'absorption et la phosphorescence. Le Radium Bd. 8, S. 147. 1911.
- (27) — Sur la loi de Stokes et sur une rélation générale entre l'absorption et la phosphorescence. Le Radium Bd. 8, S. 411. 1911; C. R. Bd. 152, S. 1578. 1911.
- (28) — Sur les conditions d'excitation de la fluorescence. C. R. Bd. 169, S. 531. 1919.
- (29) BURTON, C. V.: Scattering and regular reflection of light by gas molecules. Phil. Mag. (6) Bd. 29, S. 625. 1915; Bd. 30, S. 87. 1915.
- (30) BUTMAN, C. A.: The photoelectric effect of phosphorescent material. Sil. Journ. Bd. 34, S. 133. 1912.
- (31) — The electron theory of phosphorescence. Phys. Rev. (2) Bd. 1, S. 154. 1913.
- (32) CARTER, F. C.: Absorption und Fluorescenz des Rubidiumdampfes. Phys. ZS. Bd. 11, S. 632. 1910. [71]
- (33) COMPTON, K. T. and H. D. SMYTH: Fluorescence, dissociation and ionization in iodine vapor. Sil. Journ. Bd. 51, S. 571. 1920.
- (34) DHÉRÉ, CH.: Détermination photographique des spectres de fluorescence des pigments chlorophylliens. C. R. Bd. 158, S. 64. 1914.
- (35) DICKSON, E.: Über die ultraviolette Fluorescenz des Benzols und einiger seiner Derivate. ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 10, S. 166 und 181. 1912. [208]
- (36) DIESTELMEIER, F.: Fluorescenz der Elemente in der sechsten Gruppe des periodischen Systems. Phys. ZS. Bd. 14, S. 1000. 1913. [59]
- (37) — Über die Fluorescenz von Schwefel-, Selen- und Tellurdämpfen. ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 15, S. 18 und 33. 1915. [59, 64]
- (38) DUBOIS, H. und G. J. ELIAS: Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluorescenzspektren. I. Ann. d. Phys. Bd. 27, S. 233. 1908. [302]
- (39) — — II. Ann. d. Phys. Bd. 35, S. 617. 1911. [302]
- (40) DUNOYER, L.: Sur la fluorescence des vapeurs des métaux alcalins. Le Radium Bd. 9, S. 177 und 209. 1912. [65, 68]
- (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 Radium Bd. 9, S. 218. 1912. [72]
- (42) — Sur la résonance optique des gaz. Le Radium Bd. 10, S. 400. 1913; C. R. Bd. 156, S. 1007. 1913. [33, 84]
- (43) — Résonance et diffusion selective superficielle de la vapeur de sodium pour les rayes D. Journ. de phys. (5) Bd. 4, S. 17. 1914. [38, 98]
- (44) — and R. W. WOOD: Photometry of the superficial resonance of Na-Vapour. Phil. Mag. (6) Bd. 27, S. 1025. 1914; C. R. Bd. 158, S. 1265 und 1268. 1914; Le Radium Bd. 11, S. 111 und 119. 1914. [39]
- (45) DZIERZBICKI, J.: Über die Phosphorescenzspektren einiger aromatischer Verbindungen bei niedriger Temperatur. Diss. Freiburg 1910. [231]

- (46) DZIERZBICKI, J. und J. v. KOWALSKI: Über die Phosphorescenz von organischen Substanzen bei niedrigen Temperaturen. Krakauer Anzeiger 1909. S. 794. [231]
- (47) ELSTON, T. S.: The fluorescence and absorption spectra of anthracene and phenanthrene vapors. Phys. Rev. Bd. 25, S. 155. 1907. [210]
- (48) EUCKEN, A.: Bericht über die Anwendung der Quantenhypothese auf die Rotationsbewegung der Gasmoleküle. Jahrb. d. Radioakt. Bd. 16, S. 361. 1920.
- (49) FERNAU, E. H.: Sur la luminescence. Le Radium Bd. 11, S. 168. 1914.
- (50) FRANCK, J.: Über die Überführung des Resonanzspektrums der Jodfluorescenz in ein Bandenspektrum durch zugemischte Gase. Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 14, S. 419. 1912. [120]
- (51) — und W. GROTRIAN: Bemerkung über angeregte Atome. ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 89. 1921.
- (52) — und G. HERTZ: Über durch polarisiertes Licht erregte Fluorescenz von Joddampf. Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 14, S. 423. 1912. [109]
- (53) — und W. WESTPHAL: Über die Beeinflussung der Stoßionisation durch Fluorescenz. Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 14, S. 159. 1912.
- (54) — und R. W. WOOD: Über die Beeinflussung der Fluorescenz von Jod- und Quecksilberdampf durch Beimischung von Gasen mit verschiedener Affinität zum Elektron. Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 78. 1911; Phil. Mag. (6) Bd. 21, S. 314. 1911. [120]
- (55) FRY, H. SCHIPLEY: Einige Anwendungen des Elektronenbegriffes der positiven und negativen Wertigkeit; IV. Fluorescenz: Anthracen und Phenanthren. ZS. f. phys. Chem. Bd. 80, S. 29. 1912.
- (56) FÜCHTBAUER, CHR.: Über eine neue Art der Erzeugung von Spektrallinien durch Einstrahlung (Fluorescenz). Phys. ZS. Bd. 21, S. 635. 1920. [26]
- (57) GELBKE, M.: Ein neuer Fall von Koppelung kurz- und langwelliger Fluorescenzbanden. Phys. ZS. Bd. 13, S. 584. 1912. [237]
- (58) — Lang- und kurzwellige Absorptions- und Fluorescenzbanden der Carbonylgruppe. Jahrb. d. Radioakt. Bd. 10, S. 1. 1913. [237]
- (59) GERNEZ, M. D.: Sur un nouveau moyen de restituer aux sulphures alcalinoterreux leurs propriétés phosphorescentes. C. R. Bd. 150, S. 295. 1910; Ann. chim. phys. Bd. 20, S. 166. 1910.
- (60) GIBBS, R. C.: Einfluß der Temperatur auf die Absorption und das Fluorescenzspektrum von Uranglas. Phys. ZS. Bd. 10, S. 724. 1909.
- (61) — The effect of temperature on fluorescence and absorption. Phys. Rev. Bd. 28, S. 361. 1909. [254]
- (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. [303]
- (64) GLEW, F. H., J. S. DOW and A. BLOCK: Fluorescence and phosphorescence. Chem. News Bd. 115, S. 157. 1917.
- (65) GOLDMANN, A.: Lichtelektrische Untersuchungen an Farbstoffzellen. Ann. d. Phys. Bd. 27, S. 449. 1908. [189]



- (66) GOLDSTEIN, E.: Über einen besonderen Typus diskontinuierlicher Emissionsspektren fester Körper. Phys. ZS. Bd. 11, S. 430. 1910; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 12, S. 376. 1910. [175, 212, 230]
- (67) — On threefold emission spectra of solid aromatic compounds. Phil. Mag. (6) Bd. 20, S. 619. 1910. [212, 230]
- (68) — Über die Untersuchung der Emissionsspektren fester aromatischer Substanzen mit dem Ultravioletfilter. Phys. ZS. Bd. 12, S. 614. 1911; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 378. 1911. [212, 230]
- (69) — Über die Emissionsspektren aromatischer Verbindungen im ultravioletten Licht, in Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen und Kanalstrahlen. Phys. ZS. Bd. 13, S. 188. 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 14, S. 32. 1912. [212]
- (70) — Über die Hervorrufung der Hauptspektren aromatischer Verbindungen durch ultraviolettes Licht. Phys. ZS. Bd. 13, S. 577. 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 14, S. 493. 1912. [212]
- (71) GROTOWSKI, M.: L'effet photoélectrique et la phosphorescence. Diss. Freiburg 1910.
- (72) GUDDEN, B. und R. POHL: Zur Kenntnis der Sidotblende. ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 365. 1920. [179]
- (73) — — Lichtelektrische Beobachtungen an Zinksulfiden. ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 181. 1920. [182]
- (74) — — Über Ausleuchtung der Phosphorescenz durch elektrische Felder. ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 192. 1920. [200]
- (75) — — Lichtelektrische Leitfähigkeit und Phosphorescenz. ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 98. 1920; Naturwiss. Bd. 11, S. 340. 1923. [182]
- (76) — — Die lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinksulfidphosphoren. ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 206. 1921. [182]
- (77) HATTWICH, J.: Über den Zusammenhang zwischen der Intensität des Fluoreszenzlichtes und des erregenden Lichtes. Wiener Ber. Bd. 122, IIa, S. 1829. 1913.
- (78) HAUER, F. v. und J. v. KOWALSKI: Zur Photometrie der Lumineszenzerscheinungen. Phys. ZS. Bd. 15, S. 322. 1914.
- (79) HAUSER, W.: Über ein Phosphoroskop mit Funkenlicht. ZS. f. Instrkde. Bd. 30, S. 578. 1910.
- (80) HEIMSTÄDT, O.: Das Fluoreszenzmikroskop. ZS. f. Mikroskopie Bd. 28, S. 330. 1911.
- (81) HIRSCH, F.: Über die Bildungsgesetze der Phosphoreszenzzentren. Diss. Heidelberg 1912.
- (82) HOUSTON, R. A.: On a negative attempt to detect fluorescence absorption. Proc. Edinburgh Bd. 29, S. 401. 1909. [179]
- (83) 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.
- (84) — 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.

- (85) HOWES, H. L.: The fluorescence of some frozen solutions of the uranyl salts. *Phys. Rev.* (2) Bd. 6, S. 192. 1915. [251]
- (86) — On certain absorption bands in the spectra of the uranyl salts. *Phys. Rev.* (2) Bd. 11, S. 66. 1918. [243]
- (87) — The series in the ultraviolet fluorescence of iodine vapor. *Science* Bd. 47, S. 96. 1918.
- (88) — and D. T. WILBER: Fluorescing uranyl phosphate. *Phys. Rev.* (2) Bd. 7, S. 394. 1916. [254]
- (89) — — The fluorescence of four double nitrates of uranyl. *Phys. Rev.* (2) Bd. 8, S. 675. 1916. [247]
- (90) IVES, H. E. and M. LUCKISH: 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.
- (91) — — The influence of temperature on the phenomena of phosphorescence in the alkaline earth sulfides. *Astrophys. Journ.* Bd. 36, S. 330. 1912; *Phys. Rev.* Bd. 34, S. 156. 1912.
- (92) KAEMPF, F.: Fluoreszenzabsorption und Lambertsches Gesetz. *Phys. ZS.* Bd. 12, S. 761. 1911. [179]
- (93) KAYSER, H.: Zur Spektroskopie des Sauerstoffes. *Ann. d. Phys.* Bd. 34, S. 498. 1911.
- (94) — Erwiderung an die Herren STEUBING und STARK. *Ann. d. Phys.* Bd. 35, S. 608. 1911.
- (95) KAUFMANN, H.: Zusammenhang zwischen Lumineszenzspektren und chemischer Konstitution. *ZS. f. Elektrochem.* Bd. 18, S. 470. 1912. [216]
- (96) — Betrachtungen über die Fluoreszenztheorie des Herrn J. STARK. *ZS. f. Elektrochem.* Bd. 19, S. 192. 1912.
- (97) — Über die Fluoreszenz der Cyanverbindungen. *Chem. Ber.* Bd. 50, S. 1614. 1917.
- (98) — und L. WEISEL: Die Fluoreszenz der Terephtalsäure. *Liebigs Ann. d. Chem.* Bd. 393, S. 1. 1912.
- (99) KENNARD, E. H.: Rate of decay of phosphorescence at low temperatures. *Phys. Rev.* (2) Bd. 4, S. 278. 1914.
- (99a) — On the thermodynamics of fluorescence. *Phys. Rev.* (2) Bd. 11, S. 29. 1918.
- (100) KRESCHBAUM, J.: Über Lichtabsorption im inneren von Quecksilberbogenlampen und ihre Vermeidung. *ZS. f. Instrumentenkunde* Bd. 34, S. 43, 1914; *Electrician* Bd. 72, 1074. 1914.
- (101) KITTELMANN, F.: Beitrag zur Kenntnis der Erdalkaliselenidphosphore. *Ann. d. Phys.* Bd. 46, S. 177. 1915. •
- (102) KÖNIGSBERGER, J. und K. KÜPFERER: Zur Absorption des Lichtes in festen und gasförmigen Körpern. *Ann. d. Phys.* Bd. 37, S. 601. 1912.
- (103) KOWALSKI, J. v.: Über die Abweichung vom Stokesschen Gesetz. *Krakauer Anzeiger, Math.-Naturw. Kl., Reihe A.* 1910, 12; *Le Radium* Bd. 7, S. 56. 1910.
- (104) — Absorption und Phosphoreszenz gewisser organischer Verbindungen. *Krakauer Anzeiger, Math.-Naturw. Kl. Reihe A.* 1910, 17.
- (105) — La phosphorescence progressive à basse température. *C. R.* Bd. 151, S. 810. 1910. [231]

- (106) KOWALSKI, J. v.: Untersuchung über Phosphorescenz organischer Verbindungen bei tiefer Temperatur. Phys. ZS. Bd. 12, S. 956. 1911; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 952. 1911. [231]
- (107) — et J. DE DZIERBICKI: Sur le spectre de phosphorescence progressive des composés organiques à basses températures. C. R. Bd. 151, S. 943. 1910. [231]
- (108) — — Influence des groupements fonctionels sur le spectre des phosphorescence progressive. C. R. Bd. 152, S. 83. 1911. [231]
- (109) LE BOND, G.: Sur certaines propriétés antagonistes de diverses régions du spectre. C. R. Bd. 170, S. 1450. 1920.
- (110) LEHMANN, H.: Über ein Filter für ultraviolette Strahlen und seine Anwendung. Phys. ZS. Bd. 11, S. 1039. 1910; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 12, S. 890. 1910.
- (111) — Lumineszenzanalyse mittels der U. V.-Filterlampe. Phys. ZS. Bd. 13, S. 35. 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 1101. 1911.
- (112) LENARD, P.: Über Lichtemission und deren Erregung. Heidelberger Ber. 1909, 3. Abh.; Ann. d. Phys. Bd. 31, S. 641. 1910. [165, 272]
- (113) — Über Phosphorescenz und über die Auslöschung der Phosphore durch Licht. Verh. d. nat.-med. Ver. Heidelberg N. F. Bd. 10, S. 1. 1909. [178]
- (114) — Über Lichtsummen bei Phosphoren. Heidelberger Ber. 1912, 5. Abh. [160]
- (115) — Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phosphorescenz. Theorie der Anklingung. Heidelberger Ber. 1914, 13. Abh. [160, 282]
- (116) — Über die druckzerstörten Erdalkaliphosphore. Elster-Geitelfestschrift 1915. S. 669. [263]
- (117) — Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. I—IV. Heidelb. Ber. 1917, 5. und 7. Abh.; 1918, 8. und 11. Abh. [160 ff., 262 ff.]
- (118) — und W. HAUSSER: Über das Abklingen der Phosphorescenz. Heidelb. Ber. 1912, 12. Abh.
- (119) — — Absolute Messung der Energieaufspeicherung bei Phosphoren. Heidelb. Ber. 1913, 19. Abh. [171]
- (120) — ONNES, H. K. und W. PAULI: Het Gedrag der aardalcaliphosphoren bij verschillende in het bijzonder zeer lage temperaturen. Amst. Ber. 1909, S. 151.
- (121) — und S. SAELAND: Über die lichtelektrische und aktinodielektische Wirkung der Erdalkaliphosphore. Ann. d. Phys. Bd. 28, S. 476. 1909. [182]
- (122) LENZ, W.: Über einige spezielle Fragen aus der Theorie der Bandenspektren. Phys. ZS. Bd. 21, S. 691. 1920. [44, 123]
- (123) LÉPINE, G.: Etude expérimentale sur la fluorescence des solutions. Ann. d. phys. Bd. 4, S. 207. 1915.
- (124) LEVY, L. A.: Fluorescent and intensifying screens. Röntgen Soc. Journ. Bd. 12, S. 13. 1916. [259]
- (125) LEY, H. und K. v. ENGELHARDT: Über die ultraviolette Fluorescenz und chemische Konstitution bei zyklischen Verbindungen. ZS. f. phys. Chem. Bd. 74, S. 1. 1910. [237]

- (126) LEY, H. und W. FISCHER: Lichtabsorption und Fluorescenz aliphatischer Säureamide. Chem. Ber. Bd. 46, S. 327. 1913. [237]
- (127) — und W. GRÄFE: Über den Nachweis des Zustandekommens von chemischen Ringsystemen mit Hilfe ultravioletter Fluorescenz. ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 8, S. 294. 1910. [217]
- (128) LIEBIG, H. v.: Die J. Starksche Fluorescenztheorie. ZS. f. Elektrochemie Bd. 19, S. 117. 1913.
- (129) LIEBISCH, TH.: Über die Fluorescenz der Sodalith- und Willemitgruppe im ultravioletten Licht. Berl. Ber. 1912, S. 229.
- (130) LINDEMANN, B.: Über die Luminescenz und die Krystallform des K-Na-Sulfats. Petersb. 1909, S. 961.
- (131) MAC DOUGALL, E., A. W. STEWARD and R. WRIGHT: Phosphorescent zinc sulphide. Chem. Soc. Trans. Bd. 111, S. 663. 1917.
- (132) MALINOWSKI, A. v.: Untersuchungen über die Resonanzstrahlung der Hg-Dampfampe. Phys. ZS. Bd. 14, S. 884. 1913; Ann. d. Phys. Bd. 44, S. 935. 1914. [35]
- (133) MC CLELAND, N. P.: Dynamical system illustrating fluorescence. Cam. Phil. Soc. Proc. Bd. 17, S. 321. 1914.
- (134) MC DOWELL, L. S.: The fluorescence and absorption of anthracene. Phys. Rev. Bd. 26, S. 155. 1908.
- (135) MC LENNAN, J. C.: Fluorescent spectrum of iodine vapour. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 88, S. 289. 1913. [57]
- (136) — Fluorescence of iodine vapour excited by ultraviolet light. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 91, S. 23. 1914. [57, 76]
- (137) MECKLENBURG, W. und S. VALENTINER: Über die Abhängigkeit der Fluorescenz von der Konzentration. Phys. ZS. Bd. 15, S. 267. 1914. [161]
- (138) MENDENHALL, C. E. and R. W. WOOD: Effect of electric and magnetic fields on the emission lines of solids. Phil. Mag. (6) Bd. 30, S. 316. 1915. [199]
- (139) MERCANTON, P. L.: Ein vereinfachtes Funkenphosphoroskop. Phys. ZS. Bd. 11, S. 1226. 1910.
- (140) MERRITT, E.: Luminescence. Phys. Rev. (2) Bd. 5, S. 319. 1915.
- (141) MEYER, C. F.: The wave-length of light from the spare which excites fluorescence in nitrogen. Phys. Rev. (2) Bd. 10, S. 91 u. 575. 1917. [64]
- (142) — and R. W. WOOD: A further study of the fluorescence produced by ultra-Schumann rays. Phil. Mag. (6) Bd. 30, S. 449. 1915. [64, 77]
- (143) MOLTHAN, W.: Über die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante eines Zn-Phosphors durch Licht. ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 262. 1921. [179]
- (144) NICHOLS, E. L.: Colour photographs of the phosphorescence of certain metallic sulphides. Amer. Phil. Soc. Proc. Bd. 55, S. 994. 1916.
- (145) — Spectral structure of the phosphorescence of certain sulfides. Phys. Rev. Bd. 56, S. 258. 1917; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 3, S. 199. 1917. [291]
- (146) — and H. L. HOWES: Luminescence of Kunzite. Phys. Rev. (2) Bd. 4, S. 18. 1914. [163]

- (147) NICHOLS, E. L. and H. L. HOWES: The polarized fluorescence of ammonium uranyl chloride. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 1, S. 449. 1915. [242]
- (148) — — Fluorescence and absorption of certain pleochroitic crystals. Phys. Rev. (2) Bd. 8, S. 364. 1916.
- (149) — — A synchrono-phosphorescope. Phys. Rev. (2) Bd. 7, S. 586. 1916.
- (150) — — On the phosphorescence of uranyl salts. Phys. Rev. (2) Bd. 9, S. 292. 1917; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 2, S. 328. 1916. [163, 204, 250]
- (151) — — On the unpolarized fluorescence and absorption of four double chlorides of uranyl. Phys. Rev. (2) Bd. 11, S. 285. 1918. [242]
- (152) — — Note on a phosphorescent calcite. Phys. Rev. (2) Bd. 11, S. 327. 1918.
- (153) — — Types of phosphorescence. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 4, S. 305. 1918. [163]
- (154) — — Fluorescence and absorption of the uranyl sulphates. Phys. Rev. (2) Bd. 14, S. 293. 1919. [246]
- (155) — and F. G. WICK: Fluorescence and absorption of the uranyl acetates. Phys. Rev. (2) Bd. 14, S. 201. 1919. [247]
- (156) — — and D. T. WILBER: The photoluminescence and cathodoluminescence of calcite. Phys. Rev. (2) Bd. 12, S. 351. 1918.
- (157) — and E. MERRIT: The distribution of energy in fluorescence spectra. Phys. Rev. Bd. 30, S. 328. 1910. [240]
- (158) — — The absorption of alcoholic solutions of eosin and resorufin. Phys. Rev. Bd. 31, S. 376. 1910. [167]
- (159) — — The specific exciting power of the different wavelenghts of the visible spectrum in the case of the fluorescence of eosin and resorufin. Phys. Rev. Bd. 31, S. 381. 1910. [167]
- (160) — — Further experiments on fluorescence absorption. Phys. Rev. Bd. 35, S. 500. 1910. [179]
- (161) — On fluorescence and phosphorescence between  $+20^\circ$  and  $-190^\circ$ . Phys. Rev. Bd. 22, S. 38. 1911. [250]
- (162) — — The fluorescence and absorption of certain uranyl salts. Phys. Rev. Bd. 33, S. 354. 1911.
- (163) — — Abhängigkeit der Fluorescenz von der Temperatur. Phys. ZS. Bd. 10, S. 774. 1909.
- (164) — — Note on the fluorescence of frozen solutions of the uranyl salts. Phys. Rev. (2) Bd. 3, S. 457. 1914. [251]
- (165) — — New fluorescence spectrum of uranyl ammonium chloride. Phys. Rev. (2) Bd. 6, S. 358. 1915. [242]
- (166) — — The influence of water of crystallization upon the fluorescence and absorption spectra of uranyl nitrate. Phys. Rev. (2) Bd. 9, S. 113. 1917. [249]
- (167) ODENKRANTS, A.: Luminescence spectra of fluorites. I. Ark. f. Mat., Astron. och Fys. Bd. 6, Nr. 27. 1910.
- (168) PASCHEN, F.: Absorption und Resonanz von monochromatischer Strahlung im Helium. Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 625. 1914. [30, 39, 114]

- (169) PASCHEN, F. und W. GERLACH: Elektrisches Analogon zum Zeeman-effekt. Phys. ZS. Bd. 15, S. 489. 1914. [102]
- (170) PAULI, W. E.: Über unsichtbare Fluorescenz. Phys. ZS. Bd. 11, S. 991. 1910.
- (171) — Über ultraviolette und ultrarote Fluorescenz. Ann. d. Phys. Bd. 34, S. 739. 1911. [176, 274]
- (172) — Über Phosphorescenz von Selenverbindungen. Ann. d. Phys. Bd. 38, S. 870. 1912. [266]
- (173) — Über Phosphorescenz. Phys. ZS. Bd. 13, S. 39. 1912.
- (174) — Lichtelektrische Untersuchungen an fluorescierenden Substanzen. Ann. d. Phys. Bd. 40, S. 677. 1913. [189]
- (175) PERRIN, J.: La fluorescence. Ann. chim. phys. (9) Bd. 10, S. 133. 1918. [192]
- (176) — Matière et lumière. Ann. chim. phys. (9) Bd. 11, S. 5. 1919. [192]
- (177) PHILLIPS, F. S.: Phosphorescence of mercury vapour. Nature Bd. 92. S. 401. 1913. [149]
- (178) — Phosphorescence of mercury vapour after removal of the exciting light. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 89, S. 39. 1913. [149]
- (179) PIERCE, C. A.: Variation of the decay of phosphorescence in Sidot blende produced by heating. Phys. Rev. Bd. 26, S. 312. 1908.
- (180) — The distribution of energy in the luminescence spectrum of Sidot blende. Phys. Rev. Bd. 30, S. 663. 1910.
- (181) — The distribution of light in the luminescence spectrum of Sidot blende. Phys. Rev. Bd. 32, S. 115. 1911.
- (182) POCHETTINO, A.: Sui fenomeni di luminescenza in alcune sostanze organiche. Lincei Rend. Bd. 18, S. 358. 1909.
- (183) — Sui fenomeni di luminescenza nei cristalli. Cim. Bd. 18, S. 245. 1909.
- (184) — Über die Luminescenzerscheinungen an Krystallen. ZS. f. Krist. Bd. 50, S. 113. 1912.
- (185) POHL, R.: Über eine Beziehung zwischen dem selektiven Photoeffekt und der Phosphorescenz. Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 961. 1911.
- (186) POKOTILO, P.: Fluorescenz. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. Bd. 42, Phys. T., Anhang, S. 141. 1910.
- (187) POSPIELOW, A.: Über das Abklingen der Luminescenz von trockener und feuchter gefärbter Gelatine. Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 411. 1914. [158]
- (188) — Zurlichtelektrischen Photometrie der Phosphorescenzerscheinungen. Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 1039. 1914. [164]
- (189) PRINGSHEIM, P.: Über die Polarisation und Intensität der Joddampf-fluorescenz in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 52. 1921. [108]
- (190) — Über den Einfluß erhöhter Temperatur auf das Fluorescenz- und Absorptionsspektrum des Joddampfes von konstanter Dichte. ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 150. 1921. [54]
- (191) RABE, P. und O. MARSCHALL: Fluorescenzerscheinungen bei China-alkaloiden. Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 382, S. 360. 1911.

- (192) RAMSAUER, C. und W. HAUSSER: Über die aktinodielektrische Wirkung bei den Erdalkaliphosphoren. *Ann. d. Phys.* Bd. 34, S. 445. 1911.
- (193) REICHERT, K.: Das Fluorescenzmikroskop. *Phys. ZS.* Bd. 12, S. 1010. 1911.
- (194) RICHTER, M. M.: Über Fluorescenz in der *p*-Benzochinonreihe.
- (195) ROHN, W.: Fluoreszenzeigenschaften des Fluorescein-Natriums in Lösung. *Ann. d. Phys.* Bd. 38, S. 1014. 1912.
- (196) SÄGEMÜLLER, G. M.: Phosphorescenz von Gläsern. *Diss. Jena* 1917. [260]
- (197) SCHMIDT, F.: Messungen der Temperaturänderung von Dielektrizitätskonstanten. *Ann. d. Phys.* Bd. 44, S. 329. 1914. [282]
- (198) — Über die aktinodielektrische Wirkung. *Ann. d. Phys.* Bd. 44, S. 477. 1914.
- (199) — Die Erdalkalisauerstoffphosphore. *Ann. d. Phys.* Bd. 63, S. 264. 1920. [267]
- (200) SCHMIDT, H.: Lenards Arbeiten zur Phosphorescenz. *ZS. f. phys. u. chem. Unterr.* Bd. 29, S. 150. 1916.
- (201) — Neuere Fortschritte in der Theorie der Lumineszenzerscheinungen. *Naturwissensch.* Bd. 6, S. 641. 1918.
- (202) SHEPPARD, S. E.: Distinction between fluorescence and phosphorescence. *Illum. Eng.* Bd. 10, S. 178. 1917.
- (203) SILBERSTEIN, L.: Fluorescent vapours and their magneto-optic properties. *Phil. Mag.* (6) Bd. 32, S. 265. 1916.
- (204) SIMON, H.: Über Fluorescenzabsorption. *Diss. München* 1919.
- (205) SÖDERBERG, B.: Eine Untersuchung bezüglich des Zusammenhanges zwischen Absorption, Dispersion und Fluorescenz des Lichtes. *Ann. d. Phys.* Bd. 41, S. 381. 1913. [227]
- (206) STANG, A. H.: The infrared absorption spectrum of naphthalene and some of its monoderivates in solution. *Phys. Rev.* (2) Bd. 9, S. 542. 1917.
- (207) STARK, J.: Über Lichtemission im Bandenspektrum. Bemerkung zu einer Abhandlung der Herren P. Lenard und S. Saeland. *Ann. d. Phys.* Bd. 29, S. 316. 1909.
- (208) — Anwendung einer Valenzhypothese auf die Erscheinung der Fluorescenz. *ZS. f. Elektrochem.* Bd. 17, S. 514. 1911.
- (209) — Über den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution. *ZS. f. Elektrochem.* Bd. 18, S. 1011. 1912; Bd. 19, S. 397. 1913. [223]
- (210) — Über den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Ionisierung. Notiz zu den Abhandlungen der Herren M. Volmer und W. E. Pauli. *Ann. d. Phys.* Bd. 41, S. 728. 1913. [188]
- (211) — und W. STEUBING: Fluorescenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen. *Phys. Zeitschr.* Bd. 9, S. 480. 1908. [188]
- (212) — — Weitere Beobachtungen über die Fluorescenz organischer Substanzen. *Phys. ZS.* Bd. 9, S. 661. 1908. [256, 260]
- (213) STERN, O., und M. VOLMER: Über die Abklingungszeit der Fluorescenz. *Phys. ZS.* Bd. 20, S. 183. 1919. [85, 129]

- (214) STEUBING, W.: Fluoreszenz und Ionisierung des Hg-Dampfes. Phys. ZS. Bd. 10, S. 787. 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 11, S. 561. 1909. [74]
- (215) — Fluoreszenz und Bandenspektrum des Sauerstoffes. Ann. d. Phys. Bd. 33, S. 553. 1910. [64]
- (216) — Zur Spektroskopie des Sauerstoffes. Antwort an Herrn Kayser. Ann. d. Phys. Bd. 34, S. 1003. 1911.
- (217) — Versuche zur Arbeit des Herrn WOOD: Eine neue strahlende Emission seitens des Funkens. Phys. ZS. Bd. 12, S. 626. 1911.
- (218) — Fluoreszenz in der sechsten Gruppe des periodischen Systems: Schwefel-, Selen-, Tellurdampf. Phys. ZS. Bd. 14, S. 887. 1913. [59]
- (219) — Wirkung eines Magnetfeldes auf Fluoreszenzintensität. Verh. d. D. phys. Ges. Bd. 15, S. 1181. 1913. [110]
- (220) — Spektrale Intensitätsverschiebung und Schwächung der Jodfluoreszenz durch ein magnetisches Feld. Ann. d. Phys. Bd. 58, S. 55. 1919. [110]
- (221) — Die Entstehung des Jodbandenspektrums und seine Lage nach der Quantentheorie. ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 426. 1920.
- (222) STEVENSON, L. ST.: The fluorescence of anthracene. Journ. phys. chem. Bd. 15, S. 845. 1911.
- (223) STOBBE, H.: Lichtreaktionen des weißen und des gelben Diphenyloctatetrins. Chem. Ber. Bd. 42, S. 565. 1909. [191]
- (224) — und E. EBERT: Fluoreszenz und Radiolumineszenz einiger Kohlenwasserstoffe mit Äther-, Äthylen- und Acetylenresten. Chem. Ber. Bd. 44, S. 1294. 1911.
- (225) STRUTT, R. J.: Observations on the fluorescence and resonance radiation of sodium vapour. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 91, S. 388 und 511. 1915. [36]
- (226) — Resonance of sodium vapour in a magnetic field. Nature Bd. 95, S. 33. 1915.
- (227) — Ultraviolet excitation of the D-Line of sodium. Nature Bd. 95, S. 285. 1915. [24]
- (228) — A study of the line spectrum of sodium as excited by fluorescence. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 96, S. 272. 1919. [24, 73]
- (229) THOMPSON, G. E.: Photoactive cells with fluorescent electrolytes. Phys. Rev. (2) Bd. 5, S. 43. 1915.
- (230) TIEDE, E.: Reindarstellung von Magnesiumsulfid und seine Phosphoreszenz. Chem. Ber. Bd. 49, S. 1745. 1916. [266]
- (231) — Phosphoreszenz der Borsäure. Chem. Ber. Bd. 53, S. 2214. 1920. [232]
- (232) — und F. BÜSCHEN: Über den leuchtenden Borstickstoff. Chem. Ber. Bd. 53, S. 2206. 1920.
- (233) TRÜMPLER, G.: Beiträge zur Theorie der Urano-Uranylsulfatphotoketten. ZS. f. phys. Chem. Bd. 90, S. 385. 1915. [251]
- (234) URBAIN, G.: Phosphorescence cathodique des terres rares. Ann. chim. phys. Bd. 18, S. 222. 1909.
- (235) UGARTE Y GRAEVES, S. DE: Beziehung zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Diss. München 1913.



- (236) VAILLANT, M. P.: Sur les variations de la conductibilité d'un corps phosphorescent sous l'action de la lumière. C. R. Bd. 153, S. 1141. 1911.
- (237) — Sur l'influence de la température et de la lumière sur la conductibilité d'un corps phosphorescent. C. R. Bd. 154, S. 876. 1912.
- (238) 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.
- (239) — und E. ZUMBUSCH: Über den Bologneser Leuchtstein. I. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 80, S. 69. 1909.
- (240) — — Über den Bologneser Leuchtstein. II. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 82, S. 193. 1910.
- (241) — — Über den Bologneser Leuchtstein. III. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 84, S. 305. 1911.
- (242) VOLMER, M.: Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen, ihre Beziehungen zueinander, zur Fluorescenz und zur Dianthracenbildung. Ann. d. Phys. Bd. 40, S. 775. 1913. [189, 193]
- (243) WAGGONER, C. W.: Some studies in short duration phosphorescence. Phys. Rev. Bd. 27, S. 209. 1908.
- (244) — Some phosphorescent salts of cadmium with sodium. Phys. Rev. Bd. 31, S. 358. 1910. [309]
- (245) WALTER, B.: Absorptionsspekttra phosphoreszierender Stoffe. Phys. ZS. Bd. 13, S. 6. 1912. [170]
- (246) WERNER, A. und H. GOHDES: Über die Abhängigkeit der Dauer- und Momentanprozesse einer getrennten Phosphorescenzbande vom Metallgehalt und über die Erregungsverteilung dieser beiden Prozesse. Ann. d. Phys. Bd. 30, S. 257. 1909.
- (247) WESTPHAL, W. H.: Über die Fluorescenz des Joddampfes. Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 829. 1914.
- (248) WHIDDINGTON, R.: Ionization of fluorescent iodine vapour. Cam. proc. Bd. 15, S. 189. 1909.
- (249) WICK, F.: A spectometric study of the absorption, fluorescence and surface color of magnesium platinum cyanides. Phys. Rev. (2) Bd. 3, S. 382. 1914.
- (250) — Fluorescence of the uranyl salts under X ray excitation. Phys. Rev. (2) Bd. 5, S. 418. 1915.
- (251) — A study of the fluorescence of certain uranyl salts at room temperature. Phys. Rev. (2) Bd. 11, S. 121. 1918. [240]
- (252) — A preliminary study of the luminescence of the uranyl salts under cathode ray excitation. Phys. Rev. (2) Bd. 11, S. 421. 1918.
- (253) WOLF, O.: Die U. V.-Filterlampe als wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der Reinheit chemischer Produkte. Chem.-Ztg. 1912, Nr. 22, S. 179.
- (254) WOOD, R. W.: Das Resonanzspektrum des Na-Dampfes. Phys. ZS. Bd. 9, S. 450. 1908; Phil. Mag. Bd. 15, S. 581. 1908. [65, 81]
- (255) — Über die Emission polarisierten Lichtes seitens fluoreszierender Gase. Phys. ZS. Bd. 9, S. 590. 1908; Phil. Mag. (6) Bd. 16, S. 184. 1908. [106]

- (256) WOOD, R. W.: On a method of showing fluorescent absorption. Phil. Mag. (6) Bd. 16, S. 940. 1908.
- (257) — Die selektive Reflexion monochromatischen Lichtes am Hg-Dampf. Phys. ZS. Bd. 10, S. 425. 1909; Phil. Mag. (6) Bd. 18, S. 187. 1909. [33, 128]
- (258) — Absorption, Fluorescenz, magnetische Rotation und anormale Dispersion im Quecksilberdampf. Phys. ZS. Bd. 10, S. 466. 1909; Phil. Mag. (6) Bd. 18, S. 240. 1909. [33, 74]
- (259) — Absorption, Fluorescenz und magnetische Drehung des Na-Dampfes im Ultraviolett. Phys. ZS. Bd. 10, S. 913. 1909; Phil. Mag. (6) Bd. 18, S. 530. 1909. [71]
- (260) — Eine neue strahlende Emission seitens des Funkens. Phys. ZS. Bd. 11, S. 823. 1910. [64]
- (261) — Die Resonanzspektren des Jods. Phys. ZS. Bd. 11, S. 1195. 1910; Phil. Mag. Bd. 21, S. 261. 1911. [47]
- (262) — Über die Schwächung der Fluorescenz von Jod- und Bromdampf durch andere Gase. Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 72. 1911; Phil. Mag. Bd. 21, S. 309. 1911. [59, 129]
- (263) — Die Resonanzspektren des Joddampfes und ihre Vernichtung durch Gase der He-Gruppe. Phys. ZS. Bd. 12, S. 1204. 1910; Phil. Mag. (6) Bd. 22, S. 469. 1911. [122, 129]
- (264) — Kritische Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Steubing über die strahlende Emission seitens des Funkens. Phys. ZS. Bd. 13, S. 32, 1912.
- (265) — Selektive Reflexion, Zerstreung und Absorption durch resonierende Gasmoleküle. Phys. ZS. Bd. 13, S. 353. 1912; Phil. Mag. (6) Bd. 23, S. 680. 1912. [37, 85, 126, 128]
- (266) — Resonanzspektren des Joddampfes bei vielfacher Erregung. Phys. ZS. Bd. 14, S. 177. 1913; Phil. Mag. (6) Bd. 24, S. 673. 1912. [50, 85]
- (267) — Resonanzspektren des Joddampfes bei hoher Dispersion. Phys. ZS. Bd. 14, S. 1189. 1913; Phil. Mag. (6) Bd. 26, S. 828. 1913. [48]
- (268) — Die Polarisation des Lichtes der Resonanzspektren. Phys. ZS. Bd. 14, S. 1200. 1913; Phil. Mag. (6) Bd. 26, S. 846. 1913. [106, 136]
- (269) — Die durch Ultra-Schumann-Wellen erregte Fluorescenz von Gasen. Phys. ZS. Bd. 15, S. 572. 1914; Phil. Mag. (6) Bd. 27, S. 899. 1914.
- (270) — Radiation of gas molecules excited by light. Proc. Phys. Soc. Bd. 26, S. 185. 1914.
- (271) — Resonance spectra of iodine. Phil. Mag. (6) Bd. 35, S. 236. 1918. [48]
- (272) — and F. S. CARTER: The fluorescence and magnetic rotation spectra of potassium vapor. Phys. Rev. Bd. 27, S. 107. 1908. [71]
- (273) — and L. DUNOYER: Separate excitation of the centers of emission of the D-lines of sodium. Phil. Mag. (6) Bd. 27, S. 1018. 1914; C. R. Bd. 158, S. 1490. 1914; Le Radium Bd. 11, S. 119. 1914. [21]
- (274) — und J. FRANCK: Über die Überführung des Resonanzspektrums der Jodfluorescenz in ein Bandenspektrum durch die Zumischung von Helium. Phys. ZS. Bd. 12, S. 81. 1911; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 84. 1911; Phil. Mag. (6) Bd. 21, S. 265. 1911. [122]

- (275) WOOD, R. W. and H. GALT: The cathode ray fluorescence of sodium vapor. *Astrophys. Journ.* Bd. 33, S. 72. 1911. [147]
- (276) — and F. C. HACKETT: The resonance and magnetic rotation spectra of sodium vapor photographed with the concave grating. *Astrophys. Journ.* Bd. 30, S. 339. 1909. [65, 71]
- (277) — und G. A. HEMSALECH: Die durch Ultra-Schumann-Wellen erregte Fluorescenz von Gasen. *Phys. ZS.* Bd. 15, S. 572. 1914. [64]
- (278) — and M. KIMURA: Scattering and regular reflection of light by an absorbing gas. *Phil. Mag.* (6) Bd. 32, S. 329. 1916. [37, 98, 128]
- (279) — — Series law of resonance spectra. *Phil. Mag.* (6) Bd. 35, S. 236. 1918. [48]
- (280) — and F. L. MOHLER: Resonance radiation of sodium vapor excited by one of the D-lines. *Phys. Rev.* (2) Bd. 11, S. 70. 1918. [114]
- (281) — and G. RIBAUD: Magneto-optics of iodine vapour. *Phil. mag.* (6) Bd. 27, S. 1009. 1914; *Journ. d. phys.* (4) Bd. 5, S. 378. 1914. [110]
- (282) — und W. P. SPEAS: Eine photometrische Untersuchung der Fluorescenz des Joddampfes. *Phys. ZS.* Bd. 15, S. 317. 1914; *Phil. Mag.* (6) Bd. 27, S. 531. 1914. [129]
- (283) ZELLER, C. A.: A study of short time phosphorescence of certain compounds. *Phys. Rev.* Bd. 31, S. 367. 1910.
- (284) ZICKENDRAHT, H.: Untersuchungen am fluoreszierenden Na-Dampfe. *Phys. ZS.* Bd. 9, S. 593. 1908.

1920 bis 1922.

- (285) 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.
- (286) CAMPBELL, N. R., and E. C. BALY: The physical significance of the least common multiple. *Phil. Mag.* (6) Bd. 41, S. 707. 1921.
- (287) CARIO, G.: Über Entstehung wahrer Lichtabsorption und scheinbare Koppelung von Quantensprüngen. *ZS. f. Phys.* Bd. 10, S. 185. 1922. [136]
- (288) CURIE, M.: Action des rayons rouges et infrarouges sur les substances phosphorescentes. *C. R.* Bd. 172, S. 272. 1921.
- (289) — Action des rayons rouges et infrarouges sur les sulfures phosphorescents. *C. R.* Bd. 174, S. 550. 1922.
- (290) FRANCK, J., und W. GROTRIAN: Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Dissoziation angeregter Moleküle. *ZS. f. Phys.* Bd. 6, S. 35. 1921. [110, 149]
- (291) — — Einige aus der Theorie von KLEIN und ROSSELAND zu ziehende Folgerungen über Fluorescenz, photochemische Prozesse und die Elektronenemission glühender Körper. *ZS. f. Phys.* Bd. 9, S. 252. 1922. [136]
- (292) — — Über die Absorptionsbanden im Quecksilberdampf. *ZS. f. techn. Phys.* Bd. 3, S. 194. 1922. [74]
- (293) GÖGEL, K.: Über die lichtelektrische Wirkung bei den Erdalkali-phosphoren. *Ann. d. Phys.* Bd. 67, S. 301. 1922. [180]

- (294) GROTRIAN, W.: Elektronenstoß und geschichtete Entladung. ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 148. 1921. [149]
- (295) GUDDEN, R., und R. POHL: Über den ZnSCu-Phosphor. Ann. d. Phys. Bd. 68, S. 154. 1922. [183]
- (296) GUNTZ, A. A.: Sur le sulfure de zinc phosphorescent. C. R. Bd. 174, S. 1356. 1922.
- (297) — Leuchtmassen aus Zinksulfid und Kadmiumsulfid. Chem. Zentralbl. Bd. 4, S. 893. 1922. [267]
- (298) HARRISON, F. G.: The absorption of light by sodium and potassium vapor. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 8, S. 260. 1922.
- (299) HERZFINKEL, H., et L. WERTERSTEIN: Phosphorescence des sulfures de zinc sous l'action des rayons  $\alpha$ . Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 2, S. 31. 1921.
- (300) KAUTSKY, H. und H. ZOCHER: Über die Beziehung zwischen Chemi- und Photoluminescenz bei ungesättigten Siliciumverbindungen. ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 267. 1922. [192, 261]
- (301) LANDAU, H. and E. STENZ: The dissociation of iodine vapour and its fluorescence. Phil. Mag. (6) Bd. 40, S. 189. 1920. [58]
- (302) LENARD, P.: Über die Lichtwirkung auf Zinksulfid. Ann. d. Phys. Bd. 68, S. 553. 1922. [192]
- (303) LINGEN, J. ST. VAN DER: Die Fluorescenz des Kadmiumdampfes. ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 403. 1921. [74]
- (304) — Die elektrodenlose Entladung des Hg- und Cd-Dampfes. ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 145. 1921.
- (305) — Über die durch Röntgenstrahlen erregte Fluorescenz des Hg-Dampfes. ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 38. 1922.
- (306) — and R. W. WOOD: The fluorescence of mercury vapor. Astrophys. Journ. Bd. 54, S. 149. 1921. [74, 151]
- (307) LOEB, L. B.: Der Schwärzungsprozeß der Zinksulfidphosphore. ZS. f. phys. Chem. Bd. 109, S. 77. 1921. [192]
- (308) — and L. SCHMIEDESKAMP: The destruction of phosphorescent zinc sulfides by ultraviolet light. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 7, S. 202. 1921.
- (309) MARKE, E.: Über die Fluorescenz der Ionen. Dissert. Münster 1922. [190]
- (310) MECKE, R.: Über Seriengesetzmäßigkeiten in Resonanzspektren des Jods. ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 731. 1921. [50]
- (311) MOLTHAN, W.: Über die Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten eines Zn-Phosphors durch Licht. ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 262. 1921. [179]
- (312) PRINGSHEIM, P.: Über die Abweichung vom Stockesschen Gesetz bei Erregung der Joddampf-Fluorescenz. ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 206. 1921. [54]
- (313) — Über einen nach der Lenzschen Theorie zu erwartenden Unterschied zwischen dem Absorptionsspektrum und dem vollständigen Fluorescenzspektrum des Joddampfes. ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 126. 1921. [54]
- (314) — Über die Zerstörung der Fluorescenzfähigkeit fluoreszierender Lösungen durch Licht und das photochemische Äquivalentgesetz. ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 176. 1922. [194]

- (315) PRINGSHEIM, P.: Lichtelektrische Wirkung und Photoluminescenz. *Ergebn. d. exakt. Nat.* Bd. 1, S. 335. 1922.
- (316) PRZIBAM, K.: Über die Phosphorescenz durch Becquerelstrahlen verfärbter Mineralien. *Wiener Ber. II.A.* Bd. 130, S. 265. 1921. [315]
- (317) — Über Verfärbung und Luminescenz durch Radiumstrahlen. *Verh. d. D. Phys. Ges.* (3) Bd. 3, S. 1. 1922. [315]
- (318) RAGOSS, A.: Über Borsäurephosphor. *Diss.* Berlin 1922 (ungedruckt). [232]
- (319) RAYLEIGH: Polarisation of the light scattered by mercury vapour near the resonance periodicity *Nature* Bd. 104, S. 276. 1919. *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 102, S. 190. 1922. [90]
- (320) REINICKE, H.: Darstellung und Eigenschaften phosphoreszierender Sulfide von Na und Rb. *Diss.* Berlin 1922 (ungedruckt). [267]
- (321) RIEMER, F.: Über die chemischen Bildungsbedingungen lumineszierender Wolframate und Molybdate der Erdalkalien. *Diss.* Berlin 1920 (ungedruckt). [310]
- (322) SCHMIDT, F.: Über die Dielektrizitätskonstante der Phosphore und die absolute Wellenlänge ihrer Dauererregungsverteilung. *Ann. d. Phys.* Bd. 64, S. 713. 1921. [284]
- (323) SCHMIDT, G. C.: Über die Luminescenz von festen Lösungen. *Ann. d. Phys.* Bd. 65, S. 247. 1921. [214, 224]
- (324) — Polarisierte Fluorescenz von Farbstofflösungen. *Phys. ZS.* Bd. 23, S. 233. 1922. [196]
- (325) — Über die durch einzelne Chininsalze hervorgerufene Ionisation. *ZS. f. Phys.* Bd. 8, S. 110. 1922. [190]
- (326) SCHMIDT, J.: Phosphoreszierende Stoffe und Leuchtmassen. *ZS. f. angew. Chem.* Bd. 34, S. 215. 1921.
- (327) — Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von gut phosphoreszierendem ZnS. *Chem. Ber.* Bd. 55, S. 3988. 1922.
- (328) SOULAN, H.: L'influence de la lumière sur la conductibilité des liquides fluorescents. *C. R.* Bd. 172, S. 581. 1921.
- (329) STEUBING, W.: Temperatur und Bandenspektrum. *Phys. ZS.* Bd. 22, S. 507. 1921.
- (330) — Zur Kenntnis des Jodmoleküls und der Emission seines Bandenspektrums. *Ann. d. Phys.* Bd. 64, S. 673. 1921.
- (331) TIEDE, E.: Borsäurehydrate als Grundlage hochphosphoreszierender Systeme. *Phys. ZS.* Bd. 22, S. 563. 1921. [232]
- (332) — und F. RICHTER: Magnesiumsulfidphosphore. *Chem. Ber.* Bd. 55, S. 69. 1921. [266]
- (333) — und A. SCHLEEDE: Krystallform, Schmelzmittel und tatsächlicher Schmelzvorgang beim phosphoreszierenden Zinksulfid. *Chem. Ber.* Bd. 53, S. 1721. 1920. [264]
- (334) — — Phosphorescenz und Schmelzen der Sulfide der 2. Gruppe, insbesondere des Zinksulfids. *Zentralbl. f. Mineralogie* 1921, S. 154. [266, 271]
- (335) — — Über mit seltenen Erden aktivierte Magnesiumsulfidphosphore. *Ann. d. Phys.* Bd. 67, S. 573. 1922. [290]

- (336) TIEDE, E. und F. WULF: Bortrioxhydrat als Bestandteile hochphosphorescenzfähiger, organische Verbindungen enthaltender Substanzen. Chem. Ber. Bd. 55, S. 588. 1922. [232]
- (337) TOMASCHEK, R.: Über die Zinksulfidphosphore. Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 189. 1921. [271]
- (338) — Zur Kenntnis der Borsäurephosphore. Ann. d. Phys. Bd. 67, S. 612. 1922. [232]
- (339) WAWILOW, S. J.: The dependence of the intensity of the fluorescence of dyes upon the wave length of the exciting light. Phil. Mag. (6) Bd. 43, S. 307. 1922. [168]
- (340) — und W. L. LEWSCHIN: Zur Frage über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. Phys. ZS. Bd. 23, S. 173. 1922. [196]
- (341) WEIGERT, F.: Über die Hemmung photochemischer Reaktionen durch Sauerstoff. Nernstfestschrift 1912, S. 465. [192]
- (342) — Über polarisierte Fluorescenz. Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 23, S. 100. 1920; Phys. ZS. Bd. 23, S. 232. 1922. [195]
- (343) — Über Fluorescenz, photochemische Wirkung und das Einsteinsche Gesetz. ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 349. 1922.
- (344) WINTER, CH.: Über zwei eigentümliche Lumineszenzen. ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 21, S. 45. 1921.
- (345) WOOD, R. W.: The time interval between absorption and emission of light in fluorescence. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 99, S. 362. 1921. [150]
- (346) — Rayonnement de résonance et spectres de résonance. Rapport du Conseil Solvay 1913. Paris 1921.
- (347) — Fluorescence and photochemistry. Phil. Mag. (6) Bd. 43, S. 757. 1922. [194]
- (348) — Selective reflection of 2536 by mercury vapour. Phil. Mag. (6) Bd. 44, S. 1105. 1922. [127]
- (349) — Polarized resonance radiation of mercury vapour. Phil. Mag. (6) Bd. 44, S. 1107. 1922. [90, 113]

#### 1922 bis 1. August 1927.

- (350) ASTERBLUM, M.: Über das Abklingen des Bandenspektrums des Hg-Dampfes. ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 427. 1927; C. R. Soc. Pol. Phys. Bd. 3, S. 17 u. 79, 1927. [153]
- (351) BATSCHA, A.: Über die Phosphorescenzfähigkeit des Fluorescins. Chem. Ber. Bd. 58, S. 187. 1925.
- (352) BAYLE, E. et R. FABRE: Recherches sur la fluorescence de quelques composés organiques. C. R. Bd. 178, S. 632. 1924.
- (353) BEUTLER, H. und B. JOSEPHY: Resonanz bei Stößen 2. Art. Naturwissensch. Bd. 15, S. 549. 1927. [140]
- (354) BOGROS, A.: Résonance de la vapeur de lithium. C. R. Bd. 183, S. 124. 1926. [21]
- (355) BOHR, N.: Zur Polarisation des Fluorescenzlichtes. Naturwissensch. Bd. 12, S. 1115. 1924. [97]
- (356) — H. A. KRAMERS und J. C. SLATER: Über die Quantentheorie der Strahlung. ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 69. 1924; Phil. Mag. (6) Bd. 47, S. 832. 1924.

- (357) BREIT, G.: The polarization of resonance radiation. *Phil. Mag.* (6) Bd. 47, S. 832. 1924. [90]
- (358) — Polarization of resonance radiation in weak magnetic fields. *Journ. Opt. Soc. Amer.* Bd. 10, S. 439. 1925. [90]
- (359) — Polarization of resonance radiation and the quantum theory of dispersion. *Phys. Rev.* (2) Bd. 25, S. 242. 1925. [90]
- (360) — and A. ELLETT: The depolarizing influence of a rapidly changing magnetic field on the resonance radiation. *Phys. Rev.* (2) Bd. 25, S. 888. 1925. [102]
- (361) BURT, R. C.: Sodium by electrolysis through glass. Related experiments on Faraday's laws, sodium arc and resonance radiation. *Journ. Opt. Soc. Amer.* Bd. 11, S. 87. 1925.
- (362) CARIO, G. und J. FRANCK: Über die sensibilisierte Fluorescenz von Gasen. *Zs. f. Phys.* Bd. 17, S. 202. 1923. [116, 136]
- (363) — — Über die Auslöschung der Resonanzfluorescenz des Quecksilbers durch Gaszusatz. *ZS. f. Phys.* Bd. 37, S. 619. 1926. [116, 125]
- (364) — und W. LOCHTE-HOLTGREVEN: Eine neue Lichtquelle zur Anregung von Resonanzspektren. *ZS. f. Phys.* Bd. 42, S. 22. 1927. [14]
- (365) CARRELLI, A.: Sulla luce polarizzata die fluorescenza. *Lincei Rend.* (5) Bd. 33, S. 21. 1924.
- (366) — und P. PRINGSHEIM: Über polarisierte Phosphorescenz. *ZS. f. Phys.* Bd. 17, S. 287. 1923. [196]
- (367) — — Über die Photoluminescenz von Farbstoffen in zähen Lösungsmitteln. *ZS. f. Phys.* Bd. 18, S. 317. 1927. [196]
- (368) — — Die Bildungswärme der  $K_2$ -Moleküle. *ZS. f. Phys.* Bd. 44, S. 643. 1927. [67]
- (369) CHAKRAMANTI, J. N. und N. R. DAHR: Fluorescenz und chemische Umwandlung. *ZS. f. anorg. Chem.* Bd. 142, S. 299. 1925.
- (370) COMPTON, K. T.: Time of imprisonment of resonance radiation in a gas. *Phys. Rev.* (2) Bd. 21, S. 207. 1923. [87]
- (371) CURIE, M.: Action des rayons rouges et infrarouges sur les substances photoluminescentes. *Journ. chim. phys.* Bd. 20, S. 292. 1923.
- (372) — Photoluminescence des solutions solides. *Journ. de phys. et le Radium* (6) Bd. 5, S. 65. 1924.
- (373) — Effet photoélectrique et phosphorogène. *C. R.* Bd. 178, S. 244. 1925. [182]
- (374) DARWIN, C. G.: Resonance radiation and the correspondence principle. *Nature* Bd. 115, S. 81. 1925.
- (375) DATTA, G. L.: Der Polarisationsgrad der Resonanzfluorescenz von Na-Dampf bei Anregung mit der  $D_2$ -Linie. *ZS. f. Phys.* Bd. 37, S. 625. 1926. [94, 99, 131]
- (376) DAURE, M. P.: Etude qualitative de la fluorescence de la vapeur le Brome. *C. R.* Bd. 183, S. 31. 1926. [59]
- (377) GROOT, W. DE: Linienfluorescentie bij fluoriet kristallen. *Physica* Bd. 3, S. 358. 1924.
- (378) — Erregung der Resonanz in Neon durch Linien aus dem sichtbaren Spektrum. *Naturwissensch.* Bd. 14, S. 104. 1926; *Physica* Bd. 6. S. 53. 1926. [31, 120]

- (379) DÉRÉ, CH., A. SCHNEIDER et TH. VAN DER BON: Détermination spectrographique des spectres de fluorescence de l'hématoporphyrine dans divers solvants. C. R. Bd. 179, S. 351. 1924. [223]
- (380) DIEKE, G. H. and A. C. S. VAN HEEL: On the difference of the fluorescence and the absorption spectra of the uranyl salts. Proc. Amsterdam Bd. 28, S. 953. 1925.
- (381) DONAT, K.: Über sensibilisierte Fluorescenz. ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 345. 1924. [143]
- (382) DORGELO, H. B. und W. DE GROOT: Die Intensitätsverteilung der (2s-2p)-Kombinationen des Neonspektrums unter verschiedenen Anregungsbedingungen. ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 897. 1926. [32]
- (383) DUNOYER, L.: Sur les expériences par les quelles on peut atteindre le mécanisme de l'émission lumineuse dans les conditions les plus simples. C. R. Bd. 178, S. 1475. 1924.
- (384) DÜSEBERG, TH.: Über Absorption von Fluorescenzlicht in der emittierenden Substanz. Phys. ZS. Bd. 26, S. 157. 1925.
- (385) DYMOND, E. G.: Dissoziation und Fluorescenz von Joddampf. ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 553. 1925. [55, 58]
- (386) ECKERT, F.: Über die physikalischen Eigenschaften der Gläser. Jahrb. d. Radioakt. Bd. 20, S. 93. 1924.
- (387) EHRENFEST, P.: Theoretische opmerkingen over absorptie- en emissiebanden in kristallen bij laage temperaturen. Kamerlingh Onnes-Festschrift S. 362. Leyden 1923. [175]
- (388) EHRENFUCHT, V.: Rayonnement de résonance des vapeurs du sélénum. C. R. Soc. Pol. Phys. Bd. 7, S. 65. 1926. [60]
- (389) ELDRIDGE, J. E.: Polarization experiment of Wood and Ellett: explanation. Phys. Rev. (2) Bd. 24, S. 234. 1924. [90]
- (390) ELLETT, A.: Polarized resonance radiation in weak magnetic fields. Diss. Baltimore 1923.
- (391) — Polarization of sodium resonance radiation in magnetic fields. Larmor precession of excited atoms. Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 10, S. 427. 1925. [94]
- (392) — Polarization of resonance radiation. Phys. Rev. (2) Bd. 25, S. 242. 1925. [94]
- (393) — Polarization of resonance radiation in strong magnetic fields. Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 904. 1927. [94]
- (394) ENGLE, D. G. and B. S. HOPKINS: Studies in luminescence. Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 11, S. 599. 1925. [270, 306]
- (395) FERMI, E. und F. RASSETTI: Über den Einfluß eines wechselnden magnetischen Feldes auf die Polarisation der Resonanzstrahlung. ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 246. 1925; Nature Bd. 115. 1925; Lincei Rend. (6) Bd. 1, S. 716. 1925; Bd. 2, S. 117. 1925. [101]
- (396) FOOTE, P. D., A. E. RUARK and F. L. MOHLER: The  $D_2$  Zeeman pattern for resonance radiation. Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 7, S. 415. 1923. [93]
- (397) FRANCK, J. und H. KUHN: Über ein Absorptions- und ein Fluorescenzspektrum von Silberjodidmolekülen und die Art ihrer chemischen Bindung. ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 164. 1927; Bd. 44, 607, 1927. [76]



- (398) FRANCK, J. und P. PRINGSHEIM: Fluorescenz von Gasen. Naturwissensch. Bd. 11, S. 559. 1923.
- (399) FRÖHLICH, P.: Die Polarisation des Fluorescenzlichtes von Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 193. 1925. [196]
- (400) — On the polarization of fluorescence light from colloid solutions. Phys. Rev. (2) Bd. 27, S. 803. 1926.
- (401) FRUMM, A.: Zur lichtelektrischen Leitung und Phosphorescenz von NaCl-Krystallen. Diss. Göttingen 1925. [319]
- (402) GAVIOLA, E.: Die Abklingungszeiten der Fluorescenz von Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 748. 1926; Ann. d. Phys. Bd. 31, S. 681. 1926. [12]
- (403) — Ein Fluorometer: Apparat zur Messung von Fluorescenzabklingungszeiten. ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 853. 1927. [12]
- (404) — Der Einfluß der Temperatur und Konzentration auf die Abklingungszeit der Fluorescenz von Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 862. 1927. [159, 228]
- (405) — und P. PRINGSHEIM: Der Einfluß der Konzentration auf die Polarisation der Fluorescenz von Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 24. 1924. [91, 197, 228]
- (406) — — Über die Polarisation der Na-Resonanzstrahlung in magnetischen Feldern. ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 667. 1924. [91]
- (407) — — Eine versuchstechnische Ursache für die scheinbar zu geringe Polarisation der Resonanzstrahlung im magnetischen Felde. ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 1. 1925; Bd. 39, S. 75. 1926. [92]
- (408) — — Zur Frage nach dem Übergang von Fluorescenz in Phosphorescenz. ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 384. 1927. [159]
- (409) GEORGE, H. et E. BAYLE: Définition spectrophotométrique des couleurs de fluorescence. C. R. Bd. 178, S. 1895. 1924.
- (410) GERLACH, W. und W. SCHÜTZ: Bemerkung über die Lebensdauer angeregter Atome. Phys. ZS. Bd. 26, S. 33. 1925.
- (411) GERNGROSS, O.: Über die Fluorescenz von Holzzellstoffen und pflanzlichen Gerbeextrakten. Papierfabr. 1927, 49. [214]
- (412) GOOS, F. und H. MEYER: Über die Intensität der Resonanzstrahlung des Hg-Dampfes. ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 803. 1926. [37]
- (413) GOSH, R. N.: Duration of fluorescence of mercury vapor. Phys. Rev. (2) Bd. 26, S. 376. 1925.
- (415) GOTTLING, PH. F.: Time between excitation and emission of certain fluorescent solids. Phys. Rev. (2) Bd. 22, S. 566. 1923. [12]
- (416) GROSS, E. und A. TERENIN: Feinstruktur von optisch erregten Linien des Hg. Nature Bd. 116, S. 280. 1925; Journ. Russ. Ges. Phys. u. Chem. Bd. 58, S. 133. 1926. [35]
- (417) GRUHL, A.: Zur Kenntnis des luminescenzfähigen Zinksilikats. Diss. Berlin 1923. [306]
- (418) GRUMBACH, A.: Étude électrochimique de la fluorescence. Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 4, S. 258. 1923.
- (419) GUDDEN, B.: Über die Gültigkeit der Stokesschen Regel bei Phosphoren. Phys. ZS. Bd. 24, S. 465. 1923. [170]

- (420) GUDDEN, B. und R. POHL: Über die elektrische Leitfähigkeit bei Anregung und Lichtemission von Phosphoren. ZS. f. Phys. Bd. 21, S. 1. 1923. [183]
- (421) — — Über den lichtelektrischen Primärstrom in NaCl-Krystallen. ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 651. 1925. [183]
- (422) — — Zur lichtelektrischen Leitung bei tiefen Temperaturen. ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 249. 1925. [183]
- (423) GUNTZ, A.-A.: Sur le sulphure le zinc phosphorescent. C. R. Bd. 177, S. 497. 1923. [267]
- (424) — Sur l'énergie mise en jeu dans la phosphorescence. C. R. Bd. 179, S. 361. 1924.
- (425) — Étude sur les sulfures de zinc phosphorescents. I—III. Ann. de chim. (10) Bd. 5, S. 157 und 363. 1926; Bd. 6, S. 5. 1926. [267, 280, 295]
- (426) — Sur la photographie infrarouge par la phosphorescence. Extrait 4. congrès industrielle Paris 1925.
- (427) GYEMANT, A.: Eine neue Methode zur Messung des Fluorescenzlichtes fester Körper. ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 223. 1924; Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 12, S. 65. 1926.
- (428) HANLE, W.: Über den Zeemaneffekt bei der Resonanzfluorescenz. Naturwissensch. Bd. 11, S. 691. 1923. [90]
- (429) — Über die magnetische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluorescenz. ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 93. 1924. [95, 136]
- (430) — Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluorescenz. Erg. exakt. Nat. Bd. 4, S. 214. 1925. [90]
- (431) — Die elektrische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluorescenz von Quecksilber. ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 346. 1926. [104]
- (432) — Die Polarisation der Resonanzfluorescenz von Na-Dampf bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht. ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 164. 1927. [95 99, 130]
- (433) HAYNER, L. J.: Persistence of the radiation excited in mercury vapor. Phys. Rev. (2) Bd. 26, S. 364. 1925. [87]
- (434) HEEL, A. C. S. VAN: On the monochromatic excitation of fluorescence. Proc. Amsterdam Bd. 28, S. 955. 1925.
- (435) HEISENBERG, W.: Über eine Anwendung des Korrespondenzprinzips auf die Frage nach der Polarisation des Fluorescenzlichtes. ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 617. 1926. [98]
- (436) HENRI, V.: Étude des spectres d'absorption et de fluorescence de benzine. Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 3, S. 181. 1922. [202]
- (437) HERWEG, J.: Über die Temperaturabhängigkeit der am ZnSCu-Phosphor bei Belichtung auftretenden Änderung der Dielektrizitätskonstante. ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 23. 1923. [179]
- (438) — Über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die durch Belichtung vergrößerte Dielektrizitätskonstante des ZnSCu-Phosphors. ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 29. 1923.
- (439) HOFFMANN, C. A.: Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf Zentrensorten verschiedener Dauer einer Phosphorbande. Diss. Zürich 1923.

- (440) HOGNESS, T. R. und J. FRANCK: Über den Nachweis der Relativgeschwindigkeit der Zerfallsprodukte bei optischen Dissoziationsprozessen. ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 26. 1927. [79]
- (441) HOUTERMANS, F. G.: Über die Bandenfluorescenz des Hg-Dampfes. ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 140. 1927. [149, 153]
- (442) HOXTON, L. G. and J. W. BEAMS: The time interval between excitation and emission for fluorescein. Phys. Rev. (2) Bd. 27, S. 245. 1926.
- (443) JABLONSKI, A.: Sur la repartition de l'intensité dans le spectre de fluorescence excité par la lumière de différentes longueurs d'onde. C. R. Soc. Pol. Phys. Bd. 7, S. 1. 1926. [169].
- (444) JOB, A. et G. EMSCHWILLER: Sur la réduction photochimique du sulfure de zinc. Journ. chim. phys. Bd. 21, S. 83. 1924.
- (445) JOOS, G.: Der Einfluß des Magnetfeldes auf die Polarisation des Resonanzlichtes. Phys. ZS. Bd. 25, S. 130 und 298. 1924. [90]
- (446) — Zur Polarisation des Resonanzlichtes. Phys. ZS. Bd. 25, S. 400. 1924. [90]
- (447) KAHLER, H.: The photo-electric properties of the phosphors. Phys. Rev. (2) Bd. 21, S. 214. 1923. [182]
- (448) — The band spectra of crystals and complex gases. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 266. 1925.
- (449) KAPUSCINSKI, W.: The fluorescence of Cd-Vapour. Nature Bd. 116, S. 170. 1925. [74]
- (450) — Die Linienfluorescenz des Cd-Dampfes. ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 214. 1927. [74]
- (451) — Sur la fluorescence de la vapeur de cadmium. C. R. Soc. Pol. Phys. Bd. 8, S. 47. 1927. [74, 154]
- (452) KAUTSKY, H. und O. NEIZKE: Spektren emissionsfähiger Stoffe bei Erregung durch Licht und durch chemische Reaktionen. ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 60. 1925. [192, 214]
- (453) KEARNEY, M. B.: The fluorescence of aesculin solutions. Phil. Mag. (6) Bd. 47, S. 648. 1927.
- (454) KEMBLE, E. C. and E. E. WITMER: Interpretation of Woods iodine resonance spectrum. Phys. Rev. (2) Bd. 27, S. 803. 1926; Bd. 28, S. 633. 1926. [44, 49]
- (455) KENNARD, E. H.: On the interaction of radiation with matter and on fluorescent exciting power. Phys. Rev. (2) Bd. 27, S. 803. 1926; Bd. 28, S. 672. 1926.
- (456) — Excitation of fluorescence in fluorescein. Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 466. 1927. [169]
- (457) KEUSSLER, V. v.: Über Depolarisation von Resonanzstrahlung durch schwache Magnetfelder. Phys. ZS. Bd. 27, S. 313. 1926. [90]
- (458) — Die Polarisation der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes und ihre Beeinflussung durch Magnetfelder und Zusatzgase. Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 793. 1927. [90, 132]
- (459) KIMURA, M. and M. NAKAMURA: A fluorescing substance in mandarin orange peal. Jap. Journ. of Phys. Bd. 1, S. 41. 1922.

- (460) KOERNICKE, E.: Bestimmung der Dissoziationswärme von Quecksilbermolekülen aus dem Bandenspektrum des Quecksilberdampfes. ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 219. 1925.
- (461) KONDRATIEW, V.: Über die Dissoziation heteropolarer Moleküle durch Lichtabsorption. ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 191. 1926. [78]
- (462) KOPFERMANN, H.: Über sensibilisierte Fluorescenz von Blei- und Wismutdampf. ZS. f. Phys. Bd. 21, S. 316. 1924. [138]
- (463) — und R. LADENBURG: Elektrooptische Untersuchungen am Natriumdampf. Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 659. 1925. [104]
- (464) KOWALSKI, J. v.: Rapport sur la luminescence et absorption de la lumière à basse température. Rep. 4. intern. congr. of refrig. London 1924.
- (465) KRAMERS, H. A. und W. HEISENBERG: Über die Streuung der Strahlung durch Atome. ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 681. 1925.
- (466) KRATZER, A. und E. SUDHOLT: Die Gesetzmäßigkeit im Resonanzspektrum des Joddampfes und die Bestimmung des Trägheitsmomentes. Ann. d. Phys. Bd. 33, S. 144. 1925. [48]
- (467) KRISCHNAIYAR, N. C.: On the fluorescence of didymium glas. Proc. Indian Ass. for the Cultiv. of Sc. Bd. 8, S. 217. 1923.
- (468) KRONENBERGER, A. und P. PRINGSHEIM: Über das Absorptionsspektrum des festen Benzols. ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 75. 1926; Phys. ZS. Bd. 27, S. 856. 1926. [204]
- (469) KUPPENHEIM, H.: Über die Beständigkeit der Phosphoreszenzzentren. Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 81 und 113. 1923; Bd. 72, S. 564. 1923. [277]
- (470) LADENBURG, R.: Die elektrische Beeinflussung des Resonanzlichtes des Natriumdampfes. Naturwiss. Bd. 12, S. 414. 1924. [104]
- (471) LEVAILLANT, R.: Fluorescence et photochimie. C. R. Bd. 177, S. 398. 1923. [229]
- (472) LENZ, W.: Einige Korrespondenzmäßige Betrachtungen. ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 299. 1924. [42]
- (473) LEWSCHIN, W. L.: Über polarisiertes Fluorescenzlicht von Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 274. 1924; Bd. 34, S. 330. 1925.
- (473a) — Polarisierte Fluorescenz und Phosphorescenz der Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 307. 1925. [197]
- (474) — Die Auslöschung der Fluorescenz in festen und flüssigen Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 230. 1927. [227]
- (475) LOOMIS, W.: Correlation of fluorescent and absorption spectra of iodine. Phys. Rev. (2) Bd. 27, S. 802. 1926; Bd. 29, S. 112. 1927. [44, 48]
- (476) — New series in the fluorescent spectrum of iodine. Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 355. 1927. [52]
- (477) — Vibrational levels in the blue-green band spectrum of sodium. Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 607. 1927. [68]
- (478) LORIA, S.: Indirectly excited fluorescence spectra. Phys. Rev. (2) Bd. 26, S. 576. 1925.
- (479) — The metastable  $2p_3$ -state of mercury atoms. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 673. 1925.
- (480) — Zur Frage nach der Abhängigkeit der sensibilisierten Fluorescenz vom Zusatz der Gase. ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 672. 1926.

- (481) MAC NAIR, W. A.: Secondary radiation and polarisation of resonance radiation of Cd. Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 677. 1927. [133, 154]
- (482) — Zeeman effect of the fine structure components of  $\lambda$  2536 of mercury. Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 915. 1927; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 430. 1927. [92]
- (483) MANNKOPFF, R.: Über die Auslöschung der Resonanzfluorescenz von Na-Dampf. ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 315. 1926. [128]
- (484) MARSH, J. K.: Studies in fluorescence spectra. Journ. chem. soc. Bd. 123, S. 3315. 1923; Bd. 125, S. 418 und 1743. 1924. [209]
- (485) — Emission band spectra of aromatic compounds. Phil. Mag. (6) Bd. 49, S. 971 und 1206. 1925. [209, 215]
- (486) McCURDY, W. H.: Absorption and resonance radiation in excited helium and the structure of the 3889 line. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 231. 1926; Phil. Mag. (7) Bd. 2, S. 259. 1926. [31]
- (487) McLENNAN, J. C. and D. S. AINSLIE: On the fluorescent and channelled absorption spectra of caesium and other alkali-elements. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 103, S. 304. 1923.
- (488) — and F. M. CALE: On the fluorescence of aesculin. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 102, S. 256. 1922.
- (489) — J. WALERSTEIN and H. G. SMITH: On the fluorescence spectra of the sulphur group. Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 390. 1927; Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 208. 1927. [62, 73]
- (490) McVICKER, G. H. and J. K. MARSH: The fluorescence spectrum of benzene vapour. Journ. chem. soc. Bd. 123, S. 820. 1923. [204]
- (491) — — and A. STEWART: A new variety of spectra. Phil. Mag. Bd. 48, S. 268. 1924. [204]
- (492) MECKE, R.: Das Bandenspektrum des Jod. Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 104. 1923. [48]
- (493) MEISSNER, K. W.: Absorption im angeregten Neon. Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 124. 1925. [32]
- (494) — Resonanzstrahlung des elektrisch erregten Argons. ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 449. 1927. [32]
- (495) MERRITT, E.: The form of the absorption bands in solutions of organic dyes and a relation between absorption and fluorescence. Phys. Rev. (2) Bd. 27, S. 804; Bd. 28, S. 684. 1926.
- (496) — The relation between intensity of fluorescence and concentration in solid solutions. Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 12, S. 613. 1926.
- (497) MEYER, H. H.: Eine photographisch photometrische Untersuchung der Resonanzstrahlung des Hg-Dampfes. Diss. Hamburg 1925. [37]
- (498) NARRAJAN, A. L. and R. ROW: The fluorescence and channelled absorption spectra of bismuth vapour at high temperature. Nature Bd. 114, S. 645. 1924. [73]
- (499) NICHOLS, E. L.: Links connecting fluorescence and the luminescence of incandescent solids. Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 13, S. 661. 1926.
- (500) — and H. L. HOWES: Photoluminescence of flames. Phys. Rev. (2) Bd. 22, S. 425. 1923; Bd. 23, S. 473. 1924.
- (501) — — Note on the rare earths as activators of luminescence. Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 13, S. 573. 1926. [256, 271]

- (502) NICHOLS, E. L. and M. K. SLATTERY: Uranium as an activator. Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 12, S. 449. 1926. [254]
- (503) NIEWODNICZANSKI, H.: The fluorescence of superheated mercury vapour. Nature Bd. 117, S. 555; Bd. 118, S. 877. 1926. [151]
- (504) — On the fluorescence of mercury vapour. C. R. Soc. Pol. Phys. Bd. 3, S. 1. 1927. [151]
- (505) NOAK, K.: Photochemische Wirkung des Chlorophylls und ihre Bedeutung für die Kohlensäureassimilation. ZS. f. Botanik Bd. 17, S. 481. 1925. [229]
- (506) NORDHEIM, L.: Zur Frage der Polarisation des Streu- und Fluorescenzlichtes. ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 729. 1925.
- (507) — Zur Theorie der Anregung von Atomen durch Stöße. ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 496. 1926. [110]
- (508) NUNAN, TH. H. and J. K. MARSH: Studies in fluorescence spectro. III. Journ. chem. soc. Bd. 125, S. 2123. 1924. [209]
- (509) OLDENBERG, O.: Ultraviolette Resonanzspektren des Joddampfes. ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 1. 1923. [57]
- (510) — Über Elementarvorgänge bei der Ausstrahlung der Jodbanden. ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 136. 1924. [57, 122, 145]
- (511) — Über die Einwirkung des Magnetfeldes und des elektrischen Feldes auf die ultraviolette Jodfluorescenz. ZS. f. Phys. Bd. 27, S. 189. 1924. [110]
- (512) — On fluorescent radiation of nitrogen. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 595. 1925. [64]
- (513) — Über Fluorescenzexcitation mit kurzwelligem Ultraviolett. ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 370. 1926. [64, 80]
- (514) ORNSTEIN, L. S. und H. C. BURGER: Die Polarisation des Resonanzlichtes. Phys. ZS. Bd. 25, S. 298. 1924.
- (515) ORTHMANN, W.: Über die Stoßdämpfung der Quecksilberresonanzlinie. Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 601. 1925. [113]
- (516) — und P. PRINGSHEIM: Über die Auslöschung der Hg-Resonanzlinie im Quecksilberdampf von hohem Druck. ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 626. 1926. [116, 144]
- (517) — — Über die Verbreiterung der Hg-Resonanzlinie durch Zusatz fremder Gase. ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 9. 1927. [113]
- (518) PERRIN, J.: Observations sur la fluorescence. C. R. Bd. 177, S. 469. 1923. [160]
- (519) — Radiochimie de la fluorescence. C. R. Bd. 177, S. 612 und 665. 1923.
- (520) — Lumière et réaction chimique. Institut Solvay 1925, S. 322. [160, 195]
- (521) — Fluorescence et induction moléculaire par résonance. C. R. Bd. 184, S. 1097. 1927. [211, 228]
- (522) — et Mlle. CHOUCROUN: Fluorescence et lois générales relatives aux vitesses de réaction. C. R. Bd. 178, S. 1401. 1924.
- (523) — — Parallélisme entre le pouvoir fluorescent et la vitesse de réaction. C. R. Bd. 183, S. 329. 1926.
- (524) — — Rôle de l'induction moléculaire dans l'activation par choc. C. R. Bd. 184, S. 985. 1927. [228]

- (525) PERRIN, F.: Loi de décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration. C. R. Bd. 178, S. 1978. 1924. [228]
- (526) — Rôle de la viscosité dans les phénomènes de fluorescence. C. R. Bd. 178, S. 2252. 1924. [227]
- (527) — Théorie de la fluorescence polarisée. C. R. Bd. 180, S. 581. 1925. [197]
- (528) — Sur le mouvement brownien de rotation. C. R. Bd. 181, S. 514. 1925.
- (529) — Détermination de la vie moyenne dans l'état activé des molécules fluorescents. C. R. Bd. 182, S. 219. 1926. [160]
- (530) — Fluorescence à longue durée des sels d'urane solides et dissous. C. R. Bd. 182, S. 929. 1926. [160, 251]
- (531) — Polarisation de la lumière de fluorescence. Vie moyenne des molécules dans l'état activé. Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 7, S. 390. 1926. [197]
- (532) — La désactivation induite des molécules et la théorie des anti-oxygènes. C. R. Bd. 184, S. 1121. 1927. [251]
- (533) PIENKOWSKI, S. et A. JABLONSKI: Nouvelle méthode de mesure du coefficient d'absorption de la lumière dans les corps fluorescents. C. R. Soc. Pol. Phys. Bd. 3, S. 9. 1925; Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 6, S. 177. 1925.
- (534) POHL, R. und E. RUPP: Über Alkalihalogenidphosphore. Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 1161. 1926. [182]
- (535) PONOMAREW, N. und A. TERENIN: Optische Anregung des Zn-Dampfes. ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 95. 1926. [22]
- (536) PORITZKY, A.: Some optical properties of fluorescent Rhodamin B. Franklin Inst. Bd. 197, S. 527. 1924.
- (537) POWER, A. D.: Fluorescence of cadmium vapor. Phys. Rev. (2) Bd. 23, S. 293. 1924; Bd. 26, S. 761. 1925. [22, 74, 154]
- (538) PREDWODITELEW, A.: Zur Theorie der Abklingung der Fluorescenz. ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 861. 1925.
- (539) PRINGSHELM, P.: Über die photochemische Umwandlung fluoreszierender Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 71. 1923. [192]
- (540) — Über die Polarisation der Resonanzstrahlung von Dämpfen. Naturwissensch. Bd. 12, S. 247. 1924; ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 324. 1924. [90]
- (541) — Über die Bandenfluorescenz des Kaliums und Natriums. ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 161. 1926. [71]
- (542) — und A. REIMANN: Über die Fluorescenz des Benzoldampfes bei monochromatischer Erregung. ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 115. 1924.
- (543) — und B. ROSEN: Über die Molekülspektren des Kaliums, Natriums und KNa-Gemisches. ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 519. 1927. [71]
- (544) — und J. S. WAWILOW: Polarisierete und unpolarisierete Phosphorescenz fester Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 705. 1926. [195, 234]
- (545) PRIVAULT, M.: Action des antioxygènes sur la fluorescence. C. R. Bd. 184, S. 1120. 1927.

- (546) PRZIBRAM, K.: Verfärbung und Luminescenz durch Becquerelstrahlen. ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 196. 1923; Bd. 41, S. 833. 1927; Phys. ZS. Bd. 25, S. 640. 1924; Wiener Ber. (II A) Bd. 134, S. 233. 1925. [315]
- (547) — Zur Deutung der Salzverfärbung. Wiener Anz. 1926 Nr. 3.
- (548) — Über die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes. Wiener Ber. (II A) Bd. 136, S. 43. 1927.
- (549) — und E. KARA-MICHAJLOWNA: Über Radioluminescenz und Radiophotoluminescenz. Wiener Ber. (II A) Bd. 131, S. 511. 1922; Bd. 133, S. 285. 1924. [317]
- (550) RAKOWICZ-PROGORZELSKA, J.: Rayonnement de résonance des vapeurs du tellure. C. R. Soc. Pol. Phys. Bd. 7, S. 51. 1926. [60]
- (551) RAMANATHAN, C.: The polarisation of resonance radiation and the duration of excited state. Proc. Indian Ass. for the Cultiv. of Sc. Bd. 9, S. 93. 1925. [90]
- (552) RAMSAUER, G.: Über zwei Probleme bei der Auslöschung der Joddampf-Fluorescenz. ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 675. 1927. [129]
- (553) RANGHADAMA RAO, K.: On the fluorescence and channelled absorption of bismuth at high temperatures. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 107, S. 766. 1925. [73]
- (554) RASETTI, F.: L'effetto del campo magnetico sulla polarizzazione della radiazione di risonanza. Lincei Rend. (5) Bd. 33, S. 38. 1924. [90]
- (555) — Activated fluorescence and Doppler effect. Nature Bd. 118, S. 47. 1926. [141]
- (556) RAYLEIGH: Polarisation of the light scattered by mercury vapour near the resonance periodicity. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 102, S. 190. 1922. [90]
- (557) — The continuous spectrum of mercury vapour in relation to the resonance line 2536, 52. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 112, S. 456. 1927.
- (558) — Studies of the mercury band spectrum of long duration. Nature Bd. 118, S. 767. 1926; Bd. 119, S. 387, 423 und 778. 1927; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 114, S. 620. 1927. [152]
- (559) REIMANN, A. L.: Über die Photoluminescenz des Benzols und einiger Derivate in verschiedenen Aggregat- und Lösungszuständen. Naturwissensch. Bd. 13, S. 744. 1925; Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 43. 1926. [204, 209]
- (560) ROBERTSON, J. K.: The absorption of fluorescing sodium vapour. Nature Bd. 109, S. 43. 1922.
- (561) ROBL, R.: Untersuchungen mit der Analysenlampe: Luminescenzanalyse. ZS. f. angew. Chem. Bd. 39, S. 608. 1926.
- (562) ROSEN, B.: Resonanz-, Fluorescenz- und Absorptionsspektren in der 6. Gruppe des periodischen Systems. Naturwissensch. Bd. 14, S. 978. 1926; ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 69. 1927. [59, 64, 123]
- (563) RUMP, W.: Über den Doppler-Effekt beim Übergang von der Resonanzfluorescenz zur Spiegelung. ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 196. 1924. [34, 127]



- (564) RUMP, W.: Über die Resonanzfluorescenz der Linie 1849 Å des Hg-Dampfes. ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 901. 1925. [21]
- (565) RUPP, E.: Über Leitfähigkeitsänderung bei Hitzaustreibung aus Phosphoren. Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 391. 1923. [184]
- (566) — Über die erregende Absorption und Tilgung der Phosphore. Ann. d. Phys. Bd. 72, S. 81. 1923. [178]
- (567) — Über die Leitfähigkeit der Phosphore durch Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. Bd. 73, S. 127. 1923. [286]
- (568) — Über die Ausleuchtung der Phosphore durch elektrische und magnetische Felder. Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 326. 1924. [200]
- (569) — Über die Phosphorescenzregung durch Hochfrequenzstrahlen. Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 369. 1924.
- (570) — Über das magnetische Verhalten der Phosphore. Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 505. 1925. [179, 198, 286]
- (571) SCHEIN, M.: Über Versuche mit der Hg-Resonanz. Verh. d. D. Phys. Ges. (3) Bd. 7, S. 5. 1926.
- (572) SCHLEEDE, A.: Über das Phosphorescenzentrum. ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 109. 1923. [271]
- (573) — Über die Schwärzung des Zinksulfids durch Licht. ZS. f. phys. Chem. Bd. 106, S. 386. 1923.
- (574) — Über den chemischen Bau der Phosphore. Naturwissensch. Bd. 14, S. 586. 1926. [271, 294]
- (575) — und H. GANTZKOW: Röntgenographische Untersuchung luminescenzfähiger Systeme. ZS. f. phys. Chem. Bd. 106, S. 37. 1923. [271]
- (576) SCHMIDT, E.: Über ein Absorptionsspektrum des Luftsauerstoffs im äußersten Ultraviolett. ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 47. 1925. [64]
- (577) SCHMIDT, F.: Über das Leuchten der Phosphore in hohen elektrischen Feldern. Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 161. 1923. [200, 277]
- (578) — Zur Kenntnis der Absorptionskantenserien der Phosphore. Ann. d. Phys. Bd. 74, S. 362. 1924. [282]
- (579) — Bandenkanten und Absorptionskantenserien der Erdalkaliphosphore. Ann. d. Phys. Bd. 83, S. 213. 1927. [282]
- (580) — und W. ZIMMERMANN: Untersuchung über die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes bei Phosphoren. Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 191. 1927. [170]
- (581) SCHMEIDER, F.: Über die Ökonomiekoeffizienten der Phosphore. Ann. d. Phys. Bd. 77, S. 381. 1925. [170]
- (582) SCHRÖTER, F.: Luminescenzerscheinungen und ihre Beziehungen zur Technik. ZS. f. techn. Phys. Bd. 4, S. 1 und 162. 1923.
- (583) SCHÜTZ, W.: Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis des Wirkungsquerschnitts angeregter Atome. ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 260. 1925. [132]
- (584) SLATER, J. S.: The nature of resonance radiation. Phys. Rev. (2) Bd. 25, S. 242. 1925.
- (585) SMEKAL, A.: Zur Molekulartheorie der Festigkeit und der Verfestigung. Phys. ZS. Bd. 27, S. 837. 1926.
- (585a) — Zum optischen Nachweis von Lockerstellen im Molekularbau der Realkristalle. Wiener Anz. 1926, Nr. 25.

- (586) SMITH, H. G.: On the fine structure of the band spectra of sodium, potassium and sodium-potassium vapours. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 400. 1926. [67]
- (587) SOLEILLET, P.: Etude des radiations de résonance du zine. C. R. Bd. 184, S. 149. 1927.
- (587a) — Influence d'un champ magnétique sur la polarisation de la radiation de résonance du cadmium. C. R. Bd. 185, S. 198. 1927. [101, 133]
- (588) STOLONY-DOBZANSKI, J.: Über die Färbung der druckerzörten Erdalkaliphosphore. ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 841. 1926.
- (589) STUART, H. A.: Über die Auslöschung der Resonanzfluorescenz des Hg-Dampfes. ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 262. 1925. [116, 123]
- (590) SZCZENIOWSKI, S.: Sur le rendement de la fluorescence des solutions. C. R. Soc. Pol. Phys. Bd. 8, S. 60. 1927. [168]
- (591) TANAKA, T.: On the cathodoluminescence of solid solutions of 42 metals. Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 8, S. 287. 1924. [292]
- (592) TATE, J. F.: Note on the quenching of the fluorescent radiation in mercury vapor. Phys. Rev. (2) Bd. 23, S. 770. 1923.
- (593) TERENCE, A.: Anregung von Atomen und Molekülen zur Lichtemission durch Einstrahlung. ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 26. 1925; Bd. 37, S. 98. 1926. [22, 37, 95]
- (594) — Wirkung eines elektrischen Feldes auf das optisch erregte Spektrum des Quecksilbers. ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 676. 1926. [103]
- (595) — Optical excitation of the vapours of mercurie halides. Nature Bd. 118, S. 843. 1926. [78]
- (596) — Optische Dissoziation heteropolarer Moleküle. Naturwissensch. Bd. 15, S. 73. 1927; ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 713. 1927. [78, 80]
- (597) TIEDE, E. und A. RAGOSS: Die Borsäurephosphore. Chem. Ber. Bd. 54, S. 655. 1923. [232]
- (598) — und H. REINICKE: Darstellung und Eigenschaften phosphoreszierender Sulfide von Natrium und Rubidium. Chem. Ber. Bd. 56, S. 666. 1923. [267]
- (599) — und A. SCHLEEDE: Bemerkung zu der Abhandlung von J. Schmidt: „Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von gut phosphoreszierendem Zinksulfid.“ Chem. Ber. Bd. 56, S. 674. 1923.
- (600) — Röntgenographische Strukturereforchung an luminescenzfähigem Calciumwolframat. ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 305. 1923. [264, 310]
- (601) — und M. THIMANN: Über phosphorescenzfähiges mit Kohlenstoff aktiviertes Siliciumdisulfid. Chem. Ber. Bd. 59, S. 1706. 1926. [272, 306]
- (602) — und H. TOMASCHEK: Röntgenanalyse lumineszierenden, besonders flammenerregbaren Borstickstoffs. ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 303. 1923. [307]
- (603) — — Über das aktivierende Moment im leuchtenden Borstickstoff. ZS. f. anorg. Chem. Bd. 147, S. 111. 1925. [307]
- (604) TOMASCHEK, R.: Über den Einfluß des Grundmaterials auf die Phosphorescenzemission. Phys. ZS. Bd. 25, S. 643. 1924. [276, 294]
- (605) — Über die Phosphorescenzigenschaften der seltenen Erden in Erdalkaliphosphoren. Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 109 und 561. 1924. [290]

- (606) TRAVNICEK, M.: Beiträge zur Kenntnis der Samariumphosphore. Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 237. 1926. [271, 290]
- (607) TRÖGER, J. und O. GRÜNTAL: Beiträge zur Fluorescenz. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 106, S. 173. 1923.
- (608) TURNER, L. A.: Average life of excited mercury atoms. Phys. Rev. (2) Bd. 23, S. 464. 1924.
- (609) URBACH, F.: Über Luminescenz und Absorption, insbesondere des mit Becquerelstrahlen behandelten Sylvins. Wiener Ber. (II A) Bd. 135, S. 149. 1926. [315]
- (610) VALENTINER, S. und M. RÖSSIGER: Über Ökonomie der Fluorescenzstrahlung. Berl. Ber. Bd. 16, S. 210. 1924; ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 239. 1925. [168]
- (611) — — Die Energieausbeute der Fluorescenzstrahlung von Fluoresceinlösungen bei antistokesscher Erregung. ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 81. 1926. [168]
- (612) VANINO, L. und A. MENZEL: Zur Anwendung der Sidotschen Blende in der Luminographie. Chem.-Ztg. Bd. 50, S. 225. 1926.
- (613) VLECK, J. H. VAN: On the quantum theory of the polarization of resonance radiation in magnetic fields. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 612. 1925. [90]
- (614) WAWILOW, S. I.: The dependence of the intensity of the fluorescence of dyes upon the wave-length of the exciting light. Phil. Mag. (6) Bd. 43, S. 307. 1922. [168]
- (615) — Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 266. 1924. [168]
- (616) — Die Auslöschung der Fluorescenz von Farbstofflösungen bei großer Konzentration. ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 750. 1925. [190, 226]
- (617) — Bemerkung zur Arbeit von S. Valentiner und M. Rössiger: „Über Ökonomie der Fluorescenzstrahlung.“ ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 236. 1925.
- (618) — Über polarisiertes Fluorescenzlicht von Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 721. 1925. [197]
- (619) — Bemerkung zur Arbeit von F. Schmieder: „Über die Ökonomie-koeffizienten der Phosphore.“ Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 112. 1925.
- (620) — Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen als Funktion der Wellenlänge des erregenden Lichtes. II. ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 311. 1927. [168]
- (621) — und W. L. LEWSCHIN: Zur Frage über polarisiertes Fluorescenzlicht von Farbstofflösungen. Phys. ZS. Bd. 23, S. 173. 1922. [197]
- (622) — — Beiträge zur Frage über polarisiertes Fluorescenzlicht von Farbstofflösungen. II. ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 135. 1923. [107, 197]
- (623) — — Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz fester und flüssiger Medien. ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 920. 1926. [159, 177]
- (623a) WEBB, H. A.: The metastable state in mercuric vapor Phys. Rev. (2) Bd. 24, S. 113. 1924. [87]
- (624) WEIGERT, F.: Über den Polarisationszustand der Resonanzstrahlung und über seine Beeinflussung durch schwache magnetische Felder. Naturwissensch. Bd. 12, S. 40. 1924.

- (625) WEIGERT, F. und G. KÄPPLER: Polarisierte Fluorescenz in Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 99. 1924; Bd. 33, S. 801. 1925. [197]
- (626) WILDE, R.: Einfluß der Belichtung auf die Dielektrizitätskonstante eines ZnCu- $\alpha$ -Phosphors. ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 350. 1923. [179]
- (627) WINANS, J. G.: Radiation emitted by optically excited Zn-vapor. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 738. 1925. [76, 142]
- (628) — Impact fluorescence of zinc. Phys. Rev. (2) Bd. 30, S. 1. 1927.
- (629) WOOD, R. W.: Controlled orbital transfers of electrons in optically excited mercury atoms. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 679. 1924. [26, 116]
- (630) — Fine structure, absorption and Zeeman effect of the 2536 mercury line. Phil. Mag. Bd. 50, S. 761. 1925. [35]
- (631) — Optical excitation of the mercury spectrum with controlled orbital transfers of electrons. Phil. Mag. (6) Bd. 50, S. 774. 1925. [26, 116]
- (632) — Note on structure of cadmium and zinc resonance lines. Phil. Mag. (7) Bd. 2, S. 611. 1926. [35]
- (633) — and A. ELLETT: On the influence of magnetic fields on the polarization of resonance radiation. Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 103, S. 396. 1923. [90]
- (634) — — Destruction of the polarization of resonance radiation by weak magnetic fields. Nature Bd. 111, S. 255. 1923; Science Bd. 57, S. 267. 1923. [96]
- (635) — — Polarized resonance radiation in weak magnetic fields. Phys. Rev. (2) Bd. 24, S. 243. 1924. [33, 90, 102]
- (636) — and E. L. KINSAY: The fluorescence of sodium vapor. Phys. Rev. (2) Bd. 30, S. 1. 1927.
- (637) ZEMANSKY, M. W.: The diffusion of imprisoned resonance radiation in mercury vapor. Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 513. 1927. [87]

# Sachverzeichnis.

(Abkürzungen: Bd. = Bandenfluorescenz, Fl. = Fluorescenz, Ph. = Phosphorescenz, R. = Resonanzstrahlung, Rsp. = Resonanzspektra.)

- Abklingung (von R.) 82, 85; — (von Ph.) 162ff., 179.  
Absolute Wellenlänge (von Erregungsbanden) 283, 284, 286, 295.  
Absorption, erregende der Ph. 177, 179, 273; — auslöschende 178, 297.  
Absorptionskantenserien 287.  
Aliphatische Verbindungen 232.  
Alkoholphosphore 234.  
Anfachung (der Ph.) 178, 297.  
Anisotroper Oszillator 89, 106, 107, 197.  
Anklingung der Hg-Fl. 150; — der Ph. 162, 231.  
Anthracen 172, 182, 210, 219, 222, 231, 233.  
Antimon (Fl.) 23.  
Antistokessche Glieder 48, 52ff., 60ff., 69.  
Aromatische Verbindungen 171, 175, 213; — in Borsäure 233.  
Argon (R.) 32; — Einfluß auf sensibilisierte Fl. 143.  
Arsendampf (Rsp.) 64.  
Artgleiche Atome 130; — Moleküle 228.  
Äthylalkohol (Fl.) 237.  
Atomabstände (in Krystallgittern) 294.  
Atommodell 3, 6.  
Ausbeute (an auslöschenden Stößen) 124ff., 135.  
Ausleuchtung der Ph. 178, 184, 297, 318; — durch elektrische Felder 199, 276; — durch Magnetfelder 200.  
Auslöschung der Fl. 88, 123ff., 135; — der Ph. 163, 178, 296.  
Auswahlregeln 19, 25, 28, 29, 44, 111.  
**BALMAINS**che Leuchtfarbe 180, 194, 262.  
Balmerlinien 29, 80.  
Bandensystem 41.  
Bariumplatincyranür 191, 258.  
**BEERS**ches Gesetz 226.  
Benzol (Fl.) 77, 172, 175, 201ff., 207, 209, 219, 225, 231, 232.  
Benzolderivate (Fl.) 209ff., 219.  
Bildungswärme (von  $K_2$ -Molekülen) 67; — von  $Hg_2$  74.  
Blei (Fl.) 23.  
Bologneser Stein 9, 262, 266.  
Borsäurephosphore 192, 194, 232f.  
Borstickstoff 306ff., 311.  
Brom 59, 129.  
**BROWNS**che Bewegung 197.  
  
**Cadmium** R. 21, 35, 37; — Bd. 74, 75, 81, 153, 154; — Polarisation von R. 96, 100, 133; — sensibilisierte Fl. 138; — CdHg-Moleküle 154.  
Cadmiumsulfat (Ph.) 309.  
Cadmiumsulfid (Ph.) 266, 271, 295.  
Caesiumjodid (Fl.) 78.  
Calciumsulfidphosphore 165, 264ff.  
Calciumwolframat (Ph.) 261, 310f.  
Chemiluminescenz 192, 318.  
Chinin (Fl.) 191, 233.  
Chrom 174.  
Chromophor 216, 217, 220, 237.

- Cyclische Kohlenstoffverbindungen 232.
- Dauerprozeß (Ph.) 159, 268, 272, 273.
- Dauerzentren 159, 277, 281.
- Dauerzustand (Ph.) 250, 273, 277, 310, 315.
- Debye-Scherrerdiagramm 264, 280, 306, 310.
- Depolarisation (der R.) 94, 96, 98, 100ff., 105, 130ff.; — der Fl. von Farbstofflösungen 228.
- Diamant 183, 313.
- Didymglas 257, 261.
- Dielektrizitätskonstante 179, 222, 283, 284, 289, 293.
- Dissoziation (mehratomiger Dampf-  
moleküle) 58, 78, 110, 112, 125, 153; — von Lösungen 190, 225.
- D-Linien siehe Natrium!
- d-Maxima (von Phosphoren) 15, 169, 177, 273, 275, 278, 282ff., 302, 306, 308.
- Dopplereffekt (Dopplerbreite) 34, 36, 113, 115, 127, 138.
- Druckzerstörung von Phosphoren 264, 265.
- Dublettabstand in Rsp. 44, 52, 61, 69.
- Elektronenstoß 26, 29, 31.
- Entartung 97, 98, 105.
- Eosin (Fl.) 192, 193, 215, 217, 224, 226, 228, 235.
- Erdalkalisulfidphosphore 264ff.
- Erregungsverteilung 5, 15ff., 166ff.; — von Lenardphosphoren 169; — von Borsäurephosphoren 232; — von Uranylalzen 249.
- Farbstofflösungen 128, 158f., 175, 177; — Photoeffekt 188; — Polarisation von Fl. 196, 214ff.; — feste Lösungen 224, 263.
- Fluorescein (Fl.) 90, 223, 228.
- Fluoreszenz (Definition) 157ff.
- Fluoreszenzabsorption 179, 180.
- Fluoreszenzausbeute 225, 227, 251.
- Fluorometer 13, 86.
- Fluorophor 216.
- Flußspat 162, 180, 297ff., 312.
- Fortrat-Diagramm 44, 50.
- Füllmaterial (in Phosphoren) 179, 266.
- Gekreuzte Spektre 15, 23.
- Gelatinephosphor 235.
- Gitterfremde Atome 183, 271, 301, 313, 314.
- Glasträne 261.
- Grotriandiagramm 19f.
- Halbwertbreite (von Linien) 36.
- Halbwertdruck der Fluoreszenz-  
intensität 86, 124, 126, 128; —  
der Polarisation 133, 135.
- Hauptbanden (der Phosphore) 280.
- Hauptspektre (aromatischer Ver-  
bindungen) 213.
- Helium R. 29ff., 115; — Nutzeffekt  
von R. 39; — Einfluß auf R.  
von Hg 119; — auf Fl. von J<sub>2</sub> 121.
- Heteropolare Moleküle 76.
- Hitzebanden (von Phosphoren) 273, 296, 301.
- Hydrochinonphthalein 218.
- Hyperfeinstruktur (von Hg-Linien)  
35, 92.
- Indium (fl.) 139, 154.
- Interkombinationslinie 29, 38, 100,  
101.
- Jod Rsp. 10, 45, 46, 47ff.; ultra-  
violette Banden 57; Leuchtdauer  
85; — Polarisation von Fl. 106,  
108; — Wirkung von Zusammen-  
stößen auf Fl. 120ff., 123, 128,  
129; — Bandenfl. 145ff.
- Ionisation (von Gasmolekülen) 78ff.,  
112; — von Lösungen 190.
- Isomerie 221.
- Isotroper Oszillator 88, 96.
- Kalium Bd. 66; — Rsp. 71; — Po-  
larisation von Fl. 106, 108.

- Kaliumjodid Fl. 76.  
 Kalium-Natrium-Moleküle 66, 71.  
 Kältebanden (von Phosphoren) 273, 296.  
 Kanalstrahlen 84, 111.  
 Kathodenstrahlen 286, 313, 319, 320.  
 Kathodothermolumineszenz 319.  
 Kernschwingung 40ff., 52, 53, 58, 70, 77, 121, 122, 146, 203.  
 Kerrzelle 12.  
 Kohlensäure Fl. 77; — Einfluß auf Fl. von Hg 126; — von  $J_2$  128; — Assimilation 229.  
 Kohlenstoff (als wirksames Metall) 272, 307.  
 Kombinationslinien 4.  
 Komplementäre Farbfilter 15.  
 Konzentration (Fl. von Lösungen) 171, 172; — Benzol 208; — Benzolderivate 211; — Farbstoffe 225, 228; — Uranylalze 252; — des wirksamen Metalls in Krystallphosphoren 268, 270.  
 Korrespondenzprinzip 41.  
 Krystallgitter 254, 257, 263, 278, 304.  
 Krystallphosphore 157, 159, 171ff., 175, 255, 259, 262ff.  
 Krystallwasser 247, 248, 258, 259, 309.  
 Kunzit 315ff.
- LAMBERTSches Gesetz** 200.  
 Latente Fl. 172.  
 Lebensdauer (mittlere im erregten Zustand) von Phosphoren 161, 164.  
 Lenardphosphore 171, 173, 263, 265ff., 282ff., 297, 310, 318.  
 Leuchtdauer (der Fl.) 80, 100, 107, 124, 159, 196.  
 Leuchtelektron 3, 22, 121.  
 Leukophan 174, 298.  
 Lichtelektrischer Effekt 180ff.  
 Lichtelektrische Leitfähigkeit 157, 160, 181ff., 265, 278, 289, 301.  
 Lichtelektrische Zelle 90.  
 Lichtquellen 13, 33.
- Lichtsumme 16, 158, 161, 165.  
 Lignum Nephriticum 9.  
 Lithium (R.) 21.  
 Lösungen (feste) 159, 263, 304, 305.  
 Lösungsmittel 156, 202; — Einfluß auf die Lage der Fl.-Banden 215, 222; — auf das Auftreten von Fl. 223; — auf die Leuchtdauer 224, 225.  
 Lösungsspektren 230ff.
- Magnesiumsulfidphosphore** 266, 290.  
**Magnetfeld**: Wirkung auf die Polarisation von R. 88ff., 130ff.; — auf die Bd. von  $J_2$  109, 110; — auf die Bd. von Hg 149; — auf Krystallphosphore 199.  
**Magnetische Rotationsspektren** 109.  
**MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung** 34.  
**Metastabile Zustände** 19, 28, 31, 88, 115ff., 123, 125, 143, 145, 148f.  
**Mischphosphore** 271, 284, 290.  
**Molekülrotation** 40, 43, 120, 121, 175, 203.  
**Molekülstrahl** 16, 36, 85.  
**Molybdate (Ph.)** 261, 311f.  
**Momentanprozeß** 159, 268, 272, 273.  
**Momentanzustand** 250, 273, 274, 279, 315.
- Nachleuchtdauer** von R. 86, 99; — der Hg-Bd. 149, 157; — fester aromatischer Verbindungen 213; — fester Farbstofflösungen 236; — von Uranylalzen 250; — Platincyanoüren 259; — des Rubins 304; — Wiedemannphosphore 309; — Calciumwolframat 310.  
**Naphthalin** 211, 220, 230, 231, 233.  
**Natrium R. (D-Linien)** 14, 21, 24, 33, 36, 72, 81; — Leuchtdauer 85, 100; — Polarisation 94, 96, 99; — Starkeffekt 103; — Wirkung von Zusammenstößen 114, 123, 128; — sensibilisierte Fl. 140; — Rsp. 45, 65ff.; — Polarisation der Bd.

- 106, 108; — Stoßerregung von Bd. 147.
- Natriumchlorid (Ph.) 183, 314; — jodid (Fl. des Dampfes) 78, 80; — sulfidphosphore 267.
- Neon R. 31, 32, 120.
- Nutzeffekt der R. 38; — von Fl. in Farbstofflösungen 168; — von Ph. in Krystallphosphoren 170.
- Oberflächenfluoreszenz** 38, 63, 86, 98, 227.
- Orthohelium 29.
- Oxydphosphore 267, 288, 295, 296.
- Parhelium** 31.
- Phenolphthalein 217.
- Phosphordampf (Fl.) 64.
- Phosphoreszenz (Definition) 157ff.
- Phosphoroskop 4ff., 84, 87, 259.
- Photochemilumineszenz 145.
- Photochemische Theorie der Fl. 191; — Umwandlung 6.
- Photoeffekt 8.
- Photoelektronen 7, 276, 315.
- Platincyanyre 252ff.
- Polarisation von R. 87, 88ff., 103ff., 130ff.; — von Bd. 106ff., 136; — der Fl. flüssiger Lösungen 195ff., 228; — der Ph. von Krystallphosphoren 198; — von Uranylsalzen 244; — des Bariumplatincyanyrs 258; — des Rubins 304.
- Polarisationsgrad 90, 106.
- Präzessionsbewegung (im Magnetfeld) 96, 97, 100ff.
- Progressive Phosphoreszenz 231, 232, 234.
- Pyronring 28, 220, 224.
- Quantenbedingung** 3.
- Quantenzahl 3, 17ff., 36, 40ff.; — magnetische 17f., 93, 94, 104.
- Quarzglas (Fl.) 260.
- Quecksilber R. 22, 25, 33ff., 85, 87, 91, 93, 95ff., 100, 113, 123ff., 131ff., 150; — Bd. 74, 75, 81, 147ff.; — metastabile Zustände 19, 115ff.; — Erregung sensibilisierter Fl. 138ff.; — Bromid 80; — Chlorid 80; — Jodid 76, 80.
- Radiolumineszenz** 312.
- Radiophotolumineszenz 316.
- Radiumstrahlen 313, 317, 320.
- Raumladung (in Krystallphosphoren) 184f.
- Reflexion (selektive) 127.
- Rekrystallisation 259, 265.
- Resonanzlampe 14, 35, 113, 115, 132.
- Resonanzlinien 2, 3, 20ff., 26, 28, 30, 33ff., 45, 47, 102, 108, 112, 113, 116, 127; — des Cd 22, 100, 133; — des He 30, 114; — des Hg 21, 34ff., 91ff., 104ff., 132ff.; — des Li 21; — des Na 21, 33ff., 93ff., 101, 102, 128, 132ff.; — des Zn 22.
- Resonanzspektre 2, 40ff., 59ff.; — des  $J_2$  48ff., 108; — des K 71; — des KNa 71; — des Na 68ff.; — von Schwefel, Selen, Tellur 60ff.; — der Silberhalogenide 76.
- Rhodamin (Fl.) 193, 215.
- Rotationsquantenzahl 40, 44, 52, 53, 121, 122.
- Rubidium Bd. 72, 108; — Sulfidphosphore 267.
- Rubin (Ph.) 2, 173, 174, 199, 302ff.
- Samarium** (Ph.) 270, 290, 291, 294, 298, 309.
- Saphir (Ph.) 302.
- Sauerstoff Bd. 64; — auslöschende Wirkung 123, 125ff., 129; — depolarisierende Wirkung auf R. 135.
- SAVARTSche Platte 90.
- Schwefel Bd. 59, 111; Rsp. 46, 59ff., 123.
- Selbstumkehr von R.-Linien 14, 33, 37; — in Benzolbanden 204; — in den Uransalzspektren 240, 244; — im Rubinspektrum 303.
- Selen Bd. 59, 111; — Rsp. 46, 59ff., 123.



- Selenidphosphore 267, 281, 296.  
 Seltene Erden in flüssiger Lösung 255, 256; — in Lenardphosphoren 270, 294; — in Flußspat 298 ff.  
 Sensibilisierte Fl. 136 ff., 193, 229, 318.  
 Sidotblende 264.  
 Silberjodid Rsp. 76; — bromid Rsp. 76; — chlorid Rsp. 76.  
 Silicon 193, 261.  
 Siliziumsulfid (Ph.) 271, 288, 295, 296.  
 Smaragd (Ph.) 303.  
 Starkeffekt 17, 102 ff., 199.  
 Steinsalz (verfärbtes) 183 ff., 314, 316, 319.  
 Stickstoff Bd. 64; — Wirkung auf Fl. von Hg 116, 119; — von J<sub>2</sub> 122; — von Na 128; — auf sensibilisierte Fl. 144.  
 STOKESSCHE Regel 166, 315, 318.  
 Stoßdämpfung 113, 127.  
 Stöße 2. Art 9, 38, 137, 148, 227, 229.  
 Stoßzeit (mittlere) 86, 124.  
 Stufenweise Anregung 26, 35, 103 ff., 177.  
 Sulfidphosphore 285, 288, 296, 299.  
 Sylvin 315, 318.  
 Tellur Bd. 59, 111; — Rsp. 46, 59 ff., 123.  
 Thallium Fl. 22, 25, 93, 154; — sensibilisierte Fl. 138, 143.  
 Thalliumjodid Fl. 78.  
 Thermoluminescenz 158, 301, 320.  
 Tilgung (von Ph.) 178, 297.  
 Trägheitsmoment (von Molekülen) 40, 44, 67, 107.  
 Übergangswahrscheinlichkeit 20, 38, 55, 70, 101, 123, 205.  
 Ultrarote Banden 176.  
 Ultraviolettfilter 15.  
 Ultraviolettprozeß (Ph.) 272, 273, 277, 278.  
 Uranglas 177, 254, 260, 261.  
 Uranin (Fl.) 215, 223, 225, 226, 235, 236.  
 Uranosalze 157, 239.  
 Uranylalze 10, 157, 173, 238 ff.; — in Lösung 250 ff., 305, 311.  
 Verweilzeit 87, 124.  
 Volumenfluorescenz 38, 63.  
 Vorspektra (aromatische Verbindungen) 212.  
 Wasserdampf (Fl.) 77, 138.  
 Wasserstoff: Balmerlinien 29, 80; — Wirkung auf Fl. von Dämpfen 113, 123, 125, 128, 129; — atomarer 125.  
 Wiedemannphosphore 308, 319.  
 Wiedervereinigung (von Ionen) 146.  
 Willemit 306, 312.  
 Wirksames Metall (in Phosphoren) 263, 269, 270.  
 Wirkungsquantum h. 3.  
 Wirkungsradius 128, 130, 133.  
 Wismut Fl. 23; — Bd. 73.  
 Wurtzit 280.  
 Zeemaneffekt von R. 17, 89 ff., 102, 109; — Uransalze 245; — Rubin und Smaragd 305.  
 Zentren (der Ph.) 6, 159, 161, 164, 181, 194, 199, 263, 272 ff., 286, 315, 316.  
 Zink R. 21, 35; — Fl. 76, 120; — sensibilisierte Fl. 138.  
 Zinksilikatphosphore 279, 305, 306.  
 Zinksulfid (Ph.) 192, 194, 264, 266, 271, 280, 295.  
 Zirkulare Polarisation 95, 98.  
 Zuckerphosphore 235.

# Struktur der Materie

## in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von

**Dr. M. Born**

und

**Dr. J. Franck**

Professor, Direktor des Instituts für Theoretische Physik der Universität Göttingen

Professor, Direktor des zweiten physikalischen Instituts d. Universität Göttingen

- I. Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien.** Von Dr. **E. Back**, Privatdozent für Experimentalphysik in Tübingen, und Dr. **A. Landé**, a. o. Professor für Theoretische Physik in Tübingen. Mit 25 Textabbildungen und 2 Tafeln. XII, 213 Seiten. 1925.  
RM 14.40; gebunden RM 15.90
- II. Vorlesungen über Atommechanik.** Von Dr. **Max Born**, Professor an der Universität Göttingen. Herausgegeben unter Mitwirkung von Dr. **Friedrich Hund**, Assistent am Physikalischen Institut der Universität Göttingen. Erster Band. Mit 43 Abbildungen. IX, 358 Seiten. 1925.  
RM 15.—; gebunden RM 16.50
- III. Anregung von Quantensprüngen durch Stöße.** Von Dr. **J. Franck**, Professor an der Universität Göttingen, und Dr. **P. Jordan**, Assistent am Physikalischen Institut der Universität Göttingen. Mit 51 Abbildungen. VIII, 312 Seiten. 1926.  
RM 19.50; gebunden RM 21.—
- IV. Linienspektren und periodisches System der Elemente.** Von Dr. **Friedrich Hund**, Privatdozent an der Universität Göttingen. Mit 43 Abbildungen und 2 Zahlentafeln. VI, 221 Seiten. 1927.  
RM 15.—; gebunden RM 16.20
- V. Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaus.** Von Dr. **Georg v. Hevesy**, o. Professor der Physikalischen Chemie an der Universität Freiburg i. Br. Mit 15 Abbildungen. VIII, 140 Seiten. 1927.  
RM 9.—; gebunden RM 10.20

Die weiteren Bände werden behandeln:

**Strahlungsmessungen.** Von Professor Dr. **W. Gerlach**-Tübingen. — **Graphische Darstellung der Spektren.** Von Privatdozent Dr. **W. Grotrian**-Potsdam. — **Lichtelektrizität.** Von Professor Dr. **B. Gudden**-Erlangen. — **Atombau und chemische Kräfte.** Von Professor Dr. **B. Kossel**-Kiel. — **Bandenspektren.** Von Professor Dr. **A. Kratzer**-Münster. — **Kern-Physik.** Von Professor Dr. **Lise Meitner**-Berlin. — **Kristallstruktur.** Von Professor Dr. **P. Niggli** und Professor Dr. **P. Scherrer**-Zürich. — **Periodisches System und Isotopie.** Von Professor **F. Paneth**-Berlin. — **Das ultrarote Spektrum.** Von Professor Dr. **C. Schaefer** und Dr. **Natossi**-Breslau. — **Vakuumspektroskopie.** Von Privatdozent Dr. **Hertha Sponer**-Göttingen. — **Atomtheorie der Gase und Flüssigkeiten.** Von Privatdozent Dr. **R. Fürth**-Prag. — **Plastizität von Kristallen.** Von Dr. **E. Schmidt**-Frankfurt. — **Astrophysikalische Anwendungen der Atomphysik.** Von Dr. **Sven Rosseland**-Oslo.

**Aufbau der Materie und Wesen der Strahlung.** Redigiert von **H. Geiger**, bildet Band 22—24 des Handbuches der Physik, herausgegeben von H. Geiger, Kiel und Karl Scheel, Berlin-Dahlem.

Band XXII: **Elektronen, Atome, Moleküle.** Bearbeitet von W. Bothe, W. Gerlach, H. G. Grimm, O. Hahn, K. F. Herzfeld, G. Kirsch, L. Meitner, St. Meyer, F. Paneth, H. Pettersson, K. Philipp, K. Przibram. Mit 148 Abbildungen. VIII, 568 Seiten. 1926. RM 42.—; gebunden RM 44.70

Band XXIII: **Quanten.** Bearbeitet von W. Bothe, J. Franck, P. Jordan, H. Kulenkampff, R. Ladenburg, W. Noddack, W. Pauli P. Pringsheim. Mit 225 Abbildungen. X, 782 Seiten. 1926. RM 57.—; gebunden RM 59.70

Band XXIV: **Negative und positive Strahlen. Zusammenhängende Materie.** Bearbeitet von H. Baerwald, O. F. Bollnow, M. Born, W. Bothe, P. P. Ewald, H. Geiger, H. G. Grimm, E. Rückhardt. Mit 374 Abbildungen. XI, 604 Seiten. 1927. RM 49.50; gebunden RM 51.60

---

**Der Aufbau der Materie.** Drei Aufsätze über moderne Atomistik und Elektronentheorie. Von **Max Born**, Professor der Theoretischen Physik an der Universität Göttingen. Zweite, verbesserte Auflage, Mit 37 Textabbildungen. VI, 86 Seiten. 1922. RM 2.—

---

**Probleme der Atomdynamik.** Erster Teil: **Die Struktur des Atoms.** Zweiter Teil: **Die Gittertheorie des festen Zustandes.** Dreißig Vorlesungen, gehalten im Wintersemester 1925/26 am Massachusetts Institute of Technology von **Max Born**, Professor der Theoretischen Physik an der Universität Göttingen. Mit 42 Abbildungen und einer Tafel. VIII, 184 Seiten. 1926. RM 10.50; gebunden RM 12.—

---

**Über den Bau der Atome.** Von **Niels Bohr**. Dritte, unveränderte Auflage. Mit 9 Abbildungen. 60 Seiten. 1925. RM 1.80

---

**Das Atom und die Bohrsche Theorie seines Baues.** Von **H. A. Kramers**, Dozent am Institut für Theoretische Physik der Universität Kopenhagen, und **Helge Holst**, Bibliothekar an der Königlichen Technischen Hochschule Kopenhagen. Deutsch von F. Arndt, Professor an der Universität Breslau. Mit 35 Abbildungen, einem Bildnis und einer farbigen Tafel. VII, 192 Seiten. 1925. RM 7.50; gebunden RM 8.70