

also, daß neben dem Halo des Wassers mit der zu erwartenden Intensität die Interferenzen des kristallinen Na-Stearats auftreten. Daraus folgt in Bestätigung des Befundes von *Thiessen* u. *Spychalski*<sup>6)</sup>, daß bei dieser Verdünnung ein Gel vorliegt, das aus normalen Na-Stearatkristallen besteht, zwischen die das Wasser eingetreten ist, und an deren Oberfläche es offenbar stark festgehalten wird. Ein geringer Teil des Na-Stearats mag dabei auch den Kristallverband verlassen haben und in Lösung gegangen sein. Dieser Teil macht sich jedoch im Röntgenogramm nicht bemerkbar.

Mein Versuch fällt auch hier anders aus als der von *Seck*, insofern, als von einem Verschwinden der Interferenzen 1 und 3 keine Rede ist. Es bleiben vielmehr

auch bei einer 7%igen Lösung alle Interferenzen 1 bis 3 erhalten und nicht nur Interferenz 2. Vielleicht erklärt sich der Befund von *Seck* durch die Anwendung einer Blende mit verhältnismäßig großem Durchmesser, so daß die beiden Interferenzen 2 und 3 ineinander verschwinden, wodurch eine einzige Interferenz vorgetäuscht werden kann. Damit entfallen natürlich auch die weiteren Schlußfolgerungen von *Seck*, auf die näher einzugehen ich mir wohl ersparen kann und die überdies auch durch die Arbeit von *Thiessen* u. *Spychalski*<sup>7)</sup> hinreichend widerlegt sind, insbesondere da in dieser Arbeit auch gezeigt wird, daß sogar bei Solen die Seifenmicellen das dreidimensionale Gitter des normalen Salzes zeigen. [A. 78.]

### Vorläufige Bemerkungen zu den vorangehenden Ausführungen von Thiessen u. Mitarbeitern und Brill:

Die genannten Ausführungen beziehen sich auf die vom Verfasser gemeinsam mit *G. Skrilecz* durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen an Seifen und Waschmitteln. Über diese Untersuchungen hat der Verfasser anlässlich der Königsberger Tagung des V. D. Ch. im Juli 1935 berichtet. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse erschien in dieser Zeitschrift<sup>8)</sup>. Leider konnten wir unsere Absicht, unmittelbar anschließend das

gesamte Material an dieser Stelle zu veröffentlichen, nicht durchführen, da der eine von uns (*G. Skrilecz*) seine Arbeit unterbrechen mußte und noch nicht wieder aufnehmen konnte. Die Ergebnisse unserer zusammenfassenden Arbeit durch die zahlenmäßige Wiedergabe unserer experimentellen Befunde zu stützen, ist für uns eine Selbstverständlichkeit. Im Rahmen dieser Veröffentlichung werden wir uns auch vorbehalten, auf die neuerlichen Ausführungen von *Thiessen* und *Brill* zurückzukommen.

Dr.-Ing. Willy Seck.

\*) Diese Ztschr. 49, 203 [1936].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Internationaler Photolumineszenz-Kongreß veranstaltet von der Polnischen Physikalischen Gesellschaft. vom 21. — 25. Mai 1936 in Warschau.

#### II. Beutler, Berlin: „Sensibilisierte Fluoreszenz.“

Wird in einem Gemisch zweier Gase oder Dämpfe ein Atom bzw. Molekül der einen Komponente A durch Absorption in einen angeregten Zustand gebracht, und stößt es innerhalb seiner Verweilzeit mit einem Atom der anderen Komponente B zusammen, so kann die Anregungsenergie von A nach B übertragen werden. Das nunmehr angeregte Atom B kann seine Anregungsenergie durch Ausstrahlung abgeben, so daß also bei Einstrahlung einer Eigenschwingung des Atoms A eine Fluoreszenz der Wellenlänge einer Linie von B beobachtet wird. Dieser Vorgang wird mit „sensibilisierter Fluoreszenz“ bezeichnet. Die Ausbeute der Energieübertragung ist von der Lage der Energieniveaus von B relativ zu dem angeregten Zustand von A abhängig, sie ist für das Niveau von B am größten, welches die kleinste Energiedifferenz zu dem angeregten Niveau von A besitzt. Es wird eine Übersicht über die theoretischen Ansätze zur exakten Behandlung der sensibilisierten Fluoreszenz sowie über das bisher vorhandene Beobachtungsmaterial gegeben.

#### H. Niewodniczanski, Wilno: „Verbotene Spektrallinien.“

Es wird eine Übersicht über die neuesten Forschungsergebnisse der elektrischen Quadrupollinien und magnetischen Dipollinien gegeben. Elektrische Quadrupollinien entsprechen Übergängen zwischen zwei geraden bzw. zwei ungeraden Atomzuständen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für die elektrischen Quadrupollinien sind etwa  $10^6$ mal kleiner als für die elektrischen Dipollinien, die für magnetische Dipollinien etwa  $10^6$ — $10^8$ mal kleiner, so daß wegen der langen Lebensdauer der oberen Terme unter den im Laboratorium herstellbaren Bedingungen meist eine Auslöschung dieser Linien erfolgt. Eine Beobachtung ist deshalb i. allg. nur in Absorption möglich. Vortr. beobachtet in Emission in einer Hochfrequenzentladung in Pb-4 Ar 4 Linien, von denen 3 als elektrische Quadrupolstrahlung und eine als magnetische Dipolstrahlung des Pb-Atoms gedeutet und durch Untersuchung des Zeeman-Effektes dieser Linie bestätigt werden.

Die verbotenen Hg- und Cd-Linien  $^3P_2$ ,  $^3P_0$ ,  $^1S_0$  sind sowohl für elektrische Dipol- wie für elektrische Quadrupolstrahlung wie für magnetische Dipolstrahlung verboten. Als Deutungsversuch dieser auch in Emission beobachteten verbotenen Übergänge wird auf eine Kopplung zwischen Kernspin und Bahnmoment des Elektrons hingewiesen.

#### W. Hanle, Jena-Leipzig: „Polarisation der Fluoreszenz sowie ihre elektrische und magnetische Beeinflussung.“

Zusammenfassender Bericht über die Polarisation der Fluoreszenz einatomiger Dämpfe im Hinblick auf ihre Beeinflussung durch äußere Einwirkungen wie elektrische und magnetische Felder und Stöße. Die Polarisationseigenschaften einer Linie hängen von ihrer Zeeman-Struktur ab; die Beeinflussbarkeit von der Lebensdauer der Terme; zur Depolarisation kurzlebiger Terme sind stärkere magnetische oder elektrische Felder erforderlich als für langlebige. Stöße mit artgleichen oder -fremden Molekülen zerstören die Polarisation der Fluoreszenz.

#### A. Kastler, Bordeaux: „Fluoreszenz des Quecksilberdampfes durch stufenweise Anregung“ (vorgetragen von P. Soleillet, Straßburg).

Vf. gibt eine Übersicht über die Depolarisation der stufenweise mit polarisiertem Licht angeregten Linien des sichtbaren Hg-Tripletts durch Magnetfelder oder Stöße. Es wird eine große Empfindlichkeit des  $6^3P_1$ -Terms festgestellt, der durch ein Magnetfeld von 0,35 Gauß um 50 % depolarisiert wird, und eine relative Unempfindlichkeit des  $7^3S_1$ -Terms, dessen Lebensdauer etwa um den Faktor 10 kürzer ist, und dessen „charakteristische Feldstärke“ dementsprechend 3,5 Gauß beträgt. Vf. hat es unternommen, die depolarisierende Wirkung eines Magnetfeldes für den Fall zu untersuchen, wo die Anregung in 2 Stufen, nämlich durch die Linien 2537 Å und eine der sichtbaren Triplettslinien, beide polarisiert, erfolgt. Durch Auswahl der Polarisationsart (linear verschiedenen Winkels, zirkular) und des Magnetfeldes lassen sich die Zeeman-Komponenten gesondert anregen, insbesondere kann eine optische Trennung der Quecksilberisotope erfolgen.

#### P. Soleillet, Straßburg: „Über die für die Polarisation der Fluoreszenz charakteristischen Parameter und ihre Anwendung.“

Es wird zur Deutung der Versuche von *Kastler* eine Systematik der bei Anregung in zwei Stufen vorkommenden Polarisationsmöglichkeiten entwickelt. Im allgemeinen Fall des

nicht isotropen Mediums (Magnetfeld) ist die Zahl der unabhängigen Konstanten 729, die sich allerdings im feldfreien Raum auf 11 verringern. Die aus dem Schema abgeleiteten Formeln erlauben dann noch Schlüsse auf Kohärenzeigenschaften der emittierten Strahlung.

S. Mrozowski, Warschau: „*Polarisation der Fluoreszenz von zweiatomigen Dämpfen und ihre Beeinflussung durch Stöße.*“

Bei der Fluoreszenz zweiatomiger Moleküle wird sowohl bei polarisierter als auch bei nichtpolarisierter Anregung eine Polarisation des reemittierten Lichtes beobachtet. Die Erforschung der entsprechenden Polarisation der Fluoreszenz einatomiger Gase hat gezeigt, daß die beobachteten Polarisationserscheinungen durch Berücksichtigung der Zeeman-Struktur der betreffenden Terme erklärt werden. Dementsprechend muß die theoretische Deutung der analogen Erscheinungen an zweiatomigen Molekülen von derselben Grundlage ausgehen. Vortr. gibt Zeeman-Aufspaltungsbilder für Molekülterme  $^1\Pi$  an und erörtert die hieraus für Banden, die bei Übergängen  $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$  ausgestrahlt werden, zu erwartenden Polarisationen.

Diese an ungestörten Molekülen zu erwartenden Erscheinungen werden durch Zusammenstöße mit artgleichen oder -fremden Molekülen gestört; es tritt eine Abnahme des Polarisationsgrades ein. Hierbei muß zwischen zwei Arten von Stößen unterschieden werden: solchen, bei denen im wesentlichen nur die Rotation des Moleküls geändert wird, und solchen, bei denen die gesamte Anregungsenergie dem Molekül entzogen wird. Während die erste Art der Stöße eine vollständige Depolarisation bewirken kann, stellt sich bei Vorhandensein von Stößen der zweiten Art ein Rest-Polarisationsgrad ein, der von dem Verhältnis der Zahl der „überführenden“ zu der der „auslöschenden“ Stöße bestimmt ist. Im Anschluß hieran werden die Beobachtungen an den verschiedenen zweiatomigen Dämpfen besprochen: Jod, Alkalimetalle. Eingehend werden die Verhältnisse an  $J_2$  und  $Hg_2$  behandelt, hierbei wird durch das Studium der Polarisationserscheinungen der einzelnen beobachteten Banden die Zuordnung zu Molekültermen ermöglicht.

W. Kapuscinski, Warschau: „*Über die Abklingung und Anklingung der Fluoreszenz von Dämpfen.*“

Die Abklingung der Fluoreszenz einer Schar momentan (d. h. kurzzeitig im Vergleich zur Dauer des Abklingvorganges) angeregter Atome erfolgt nach einer e-Funktion; treten Störungen auf, etwa Überführung in benachbarte Niveaus durch Stöße und zurück, so tritt an Stelle des einfachen Abklingungsgesetzes ein komplizierteres, welches ein Ansteigen der Fluoreszenzintensität nach dem Aufhören der Anregung und dann erst ein Abklingen liefert. Entsprechend ändern sich die Verhältnisse bei Bandenfluoreszenz, bei denen die Bildung der Emissionsträger an die Anwesenheit angeregter Atome gebunden ist. Vortr. erörtert unter diesem Gesichtspunkt die komplizierten Erscheinungen des Nachleuchtens des Quecksilbermoleküls. Da wirklich eindeutige Versuche fehlen, kann ein abschließendes Ergebnis nicht gegeben werden.

W. Finkelburg, Darmstadt: „*Kontinuierliche Fluoreszenz- und Absorptionsspektren.*“

Die vom Vortr. behandelten kontinuierlichen Absorptions- und Fluoreszenzspektren kommen zustande, wenn einer der beiden an der Absorption bzw. Fluoreszenz beteiligten Molekülterme einem schwach gebundenen, insbesondere einem v. d. Waals-Molekül, angehört.

Die Möglichkeit des theoretischen Verständnisses der kontinuierlichen Spektren ist durch das Franck-Condon'sche Prinzip gegeben, das jedoch in gewissen Fällen einigen Einschränkungen unterworfen werden muß. Als typische Beispiele derartiger Spektren werden die sogenannten Edelgas-Metall-Banden, die durch Wechselwirkung eines angeregten Metallatoms mit einem Edelgasatom entstehen, ferner die kontinuierlichen Banden des Moleküls  $Hg_2$  besprochen.

B. Rosen, Lüttich: „*Über die erzwungene Prädissoziation von Schwefel, Selen und Tellur.*“

Außer der normalen Dissoziation eines Moleküls sind in den letzten Jahren noch zwei weitere Möglichkeiten eines Zerfalls des Moleküls entdeckt worden: die normale Prädissoziation, bei der das Molekül unter Innehaltung gewisser Auswahlregeln

zerfällt, und die erzwungene Prädissoziation, bei der durch äußere Einwirkungen wie Magnetfelder oder Stöße eine Umgehung dieser Auswahlregeln ermöglicht wird. Vortr. gibt eine umfassende Übersicht über das Gebiet der erzwungenen Prädissoziation und bespricht im einzelnen die an  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$  beobachteten Erscheinungen, die aufschlußreich sind für die Bildungsmöglichkeiten schwach gebundener Moleküle in diesen Dämpfen.

P. Swings, Lüttich: „*Die Resonanzspektren zweiatomiger Moleküle.*“

Bei monochromatischer Anregung setzt sich das Fluoreszenzlicht eines zweiatomigen Moleküldampfes aus einer Reihe diskreter Liniengruppen im Abstand der Kernschwingungsquanten des unangeregten Moleküls zusammen (Resonanzserien). Vortr. gibt eine Übersicht über den theoretischen Aufbau der Resonanzlinien sowie über das bisher vorhandene Beobachtungsmaterial, geordnet nach den Gruppen des periodischen Systems.

S. Pienkowski, Warschau: „*Über den Einfluß von Magnetfeldern auf die Fluoreszenz zweiatomiger Moleküle.*“

Die Fluoreszenz zweiatomiger Moleküle erleidet in Magnetfeldern (bis 35000 Gauß) eine Intensitätsänderung. Bei  $J_2$  ist eine Schwächung beobachtet worden, bei  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$  z. T. auch eine Verstärkung. Nach eingehender Darlegung des experimentellen Materials kommt Vortr. zu dem Schluß, daß die Schwächung in starken Feldern z. T. auf einer durch das Feld erzwungenen Prädissoziation der Moleküle beruht, während diese Erscheinung eines strahlungslosen Zerfalls des Moleküls die Auslöschung bei schwachen Feldern sowie die unter Umständen beobachtete Verstärkung nicht zu erklären vermag. Es werden im Anschluß hieran noch einige Deutungsmöglichkeiten besprochen.

G. Landsberg u. Mandelstam, Moskau: „*Selektive Lichtstreuung im Quecksilberdampf.*“

Es wird die selektive Streuung der Linie 2558 Å in Quecksilberdampf untersucht. Diese Linie wird in Hg-Dampf nur wenig absorbiert (Wellenlänge der Absorptionslinie 2537 Å), jedoch ist der Verlauf des Brechungsindex derartig, daß eine beobachtete Streuung der Linie 2558 Å als atomare Streuung gedeutet werden konnte. Vff. geben eine Reihe von Kontrollversuchen an, mit denen der atomare von dem molekularen Anteil (Fluoreszenz) getrennt werden konnte. Die Intensität des atomaren Bestandteils ist mit der Berechnung im Einklang.

A. Terenin, Moskau: „*Die Photolumineszenz organischer Moleküle im Gaszustand.*“

Die Absorptionsspektren organischer Verbindungen im gasförmigen Zustand weisen gewisse gemeinsame Eigenschaften auf: sie beginnen bei langen Wellen mit einer Reihe scharfer Linien geringer Intensität; mit abnehmender Wellenlänge wächst die Intensität und gleichzeitig die Breite der Absorptionstreifen, die schließlich in ein Kontinuum mit hoher Absorption übergehen. Die diffusen Banden und das Kontinuum nehmen mit wachsender Atomzahl des Moleküls gegenüber den scharfen Linien zu, ohne daß das Spektrum seine Lage insgesamt ändert, wie man z. B. erhält, wenn man ein H-Atom des Formaldehyds nacheinander durch  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ , . . . . ersetzt. Im extremen U.-V. erscheinen die Spektren der fester gebundenen Elektronen, die z. B. bei den Aldehyden von den Carbonylgruppen herrühren. Bei Alkoholen, Äther und aliphatischen Säuren werden nur breite Kontinua beobachtet. Die Fluoreszenzfähigkeit ist im wesentlichen auf die aromatischen Verbindungen beschränkt. — Die kontinuierliche Absorption wird als echte Dissoziation, die diffusen Banden als durch Prädissoziation verbreitert gedeutet; die Häufigkeit dieser Erscheinung kann bei mehratomigen Molekülen durch das Fehlen der bei zweiatomigen Molekülen gültigen Auswahlregeln der Prädissoziation gedeutet werden. In diesen beiden Absorptionsgebieten ist demnach keine Fluoreszenz zu erwarten. Auch die Absorption im diskreten Spektrum führt, wie das Beispiel des Phosgens zeigt, nicht notwendigerweise zur Fluoreszenz. Außerdem müssen wegen der Schwäche der Absorption der diskreten Banden die Untersuchungen bei

höheren Drucken vorgenommen werden (10–100 mm), wobei die Anregungsenergie durch äußere Einflüsse vernichtet werden kann. Vortr. gibt einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten der Energiedissipation, erzwungene Prädissoziation, Entaktivierung durch Stöße 2. Art, chemische Reaktionen der angeregten Moleküle, z. B. Polymerisation. Die intensive Fluoreszenz der aromatischen Verbindungen in allen Aggregatzuständen hängt wahrscheinlich mit der verhältnismäßig guten Stabilität der Benzol-Bindung zusammen. Die hohe auslöschende Wirkung gleichartiger Moleküle kann beseitigt werden durch Fremdgaszusätze. Vortr. gibt dann eine umfassende Übersicht über die bisher untersuchten und beobachteten Fluoreszenzen organischer Moleküle.

V. Kondratjew, Leningrad: „*Lumineszenz der Flammen.*“

Die Emission einer Flamme kann eingeteilt werden nach der spektralen Lage: ultrarotes Spektrum, welches hauptsächlich durch die Rotationsschwingungsbanden der Moleküle bedingt wird, und sichtbares sowie ultraviolettes Spektrum, welches von der Anregung der Elektronenniveaus der Atome und Moleküle herrührt. Eine andere Einteilung ist die nach der Art der Energiezufuhr, nämlich in die im thermischen Gleichgewicht mit der Plammentemperatur stehende „Thermolumineszenz“ und die von den Wärmetönungen der chemischen (exothermen) Reaktionen gespeiste „Chemilumineszenz“. Beide werden naturgemäß gleichzeitig vertreten sein, obgleich Flammen bekannt sind, bei denen überwiegend die eine oder andere Art der Emissionsanregung auftritt. Es werden dann zunächst die Thermolumineszenz besprochen und einfache, unter Vernachlässigung der Reabsorption geltende Formeln für die Intensität von Linien bei thermischer Anregung angegeben, ferner eine Abschätzung des Einflusses der Ausstrahlung auf das Zustandekommen des Gleichgewichts gegeben. Als spezifisches Kriterium wird eine Proportionalität zwischen Intensität und Druck festgestellt. Von den mit Chemilumineszenz bezeichneten Prozessen werden die „hochverdünnten“ Flammen bei der Reaktion der Alkalidämpfe mit Halogendämpfen besprochen. Es sind für diese Chemilumineszenzen nicht nur die vorkommenden Reaktionen, sondern auch der elementare Mechanismus der Anregung der beobachteten Spektrallinien genau bekannt. Eine charakteristische Eigenschaft ist, daß stets die Linie den überaus größten Teil der Energie (> 99%) erhält, deren Anregungsenergie dicht unter der bei dem betr. exothermen Vorgang frei werdenden liegt.

Eine weitere Klasse von Flammen bilden die bei Reaktionen atomarer Gase (O, H, N, S, Cl) beobachteten, bei denen meist OH-Banden in Emission auftreten. Ein Hinweis darauf, diese Flammenemission unter die Chemilumineszenzen zu rechnen, ist durch die Unabhängigkeit der Intensität der Emission von der Temperatur der Reaktionszone gegeben. Ein weiteres Beispiel für Chemilumineszenz sind die kalten Flammen von  $P_4$ ,  $PH_3$ , Äther, die z. T. eine Temperatur von nur 100° besitzen. In den gewöhnlichen Flammen mit Temperaturen von 2000–2500° abs. steht der thermische Ursprung eines großen Teiles ihrer Strahlung von vornherein fest. Trotzdem gibt es eine Reihe von Leuchterscheinungen, deren Chemilumineszenzcharakter außer Zweifel ist, z. B. sind das Spektrum der kalten und der gewöhnlichen Flamme des Phosphors identisch; ferner erscheint die kurzwellige Grenze der  $CO_2$ -Banden in der Flamme  $CO + O_2$  mit einer Intensität, die einige Größenordnungen über der thermisch zu erwartenden liegt.

Vortr. geht nun auf die Eigenschaften der Chemilumineszenz ein. Die Versuche an hochverdünnten Flammen zeigen, daß die Empfindlichkeit für auslöschende Fremdgaszusätze etwa von derselben Größenordnung ist wie bei Fluoreszenz. Das Ergebnis an  $CO + O_2$ -Flammen war nämlich. Die Auslöschung kann dabei z. T. als „sensibilisierte Fluoreszenz“ verlaufen, wie die Anregung von Hg in der  $CO$ -Flamme zeigt. Vortr. geht dann auf die Bedeutung der Chemilumineszenz für die chemische Kinetik ein. Es wird eine Tabelle der spektroskopisch untersuchten Flammen angeführt, aus der hervorgeht, daß die Träger der Flammenspektren sich in folgende vier Gruppen einteilen lassen: 1. Moleküle der Reaktionsprodukte ( $CO_2$ ,  $H_2CO$ ); 2. Molekülgruppen, die Bruchteile der Ursprungsmoleküle sind:  $S_2$ , CS, CN,  $C_2$ , NH, CH usw.; 3. Molekülgruppen, die von den aus beiden Reaktionskompo-

nenten entstandenen Atomen gebildet sind; 4. In geringen Mengen vorhandene Molekülgruppen, welche aus gleichen Molekülen gebildet sind. Die letzte Gruppe fehlt meist, woraus man auf die Seltenheit der zu ihrer Bildung führenden Prozesse schließen kann. Charakteristisch ist das Auftreten von Molekülen, wie HO, SO, PO, so daß dem Prozeß:  $O + MX \rightarrow MO + X$  eine bedeutende Rolle zugeschrieben werden muß. Dieser Prozeß liefert gleichzeitig die Gruppe 2 (s. o.). Die Wärmetönung dieser Prozesse reicht oft zur Anregung der beobachteten Spektra nicht aus; es muß deshalb, wie bei den hochverdünnten Flammen bekannt, die Anregung durch Zusammenwirken angeregter Moleküle zustande kommen. Zum Schluß wird eingehend die Abhängigkeit der Intensität der  $CO$ -Flammen vom Druck besprochen. Die Analyse der Druckabhängigkeit der Intensität zeigt, daß es wenigstens 2 Mechanismen der  $CO$ -Oxydation gibt: Bei kleinen Drucken überwiegt die katalytisch an den Wänden vor sich gehende, mit schwacher Emission verknüpfte, während bei Drucken über etwa 30 mm Hg die homogenen Prozesse die Hauptrolle spielen. Aus der Absolutenergie der Strahlung der  $CO$ -Flamme wird geschlossen, daß jedes 10.  $CO_2$ -Molekül angeregt wird.

W. L. Lewschin, Moskau: „*Untersuchungen über das Abklingen der Lumineszenz und den Emissionsmechanismus verschiedener Substanzen.*“

Aus dem Verlauf der Abklingkurven des Nachleuchtens von Phosphoren können Rückschlüsse auf die Natur des die Lichtemission bedingenden Mechanismus gezogen werden: eine einfache Anregung des Leuchtzentruns ergibt einen Abfall nach einer e-Funktion, während die Ionisation mit nachfolgender Rekombination einen anfangs flacheren Verlauf liefert.

F. Duschinsky, Leningrad: „*Über das Abklingen der Fluoreszenz von Farbstofflösungen.*“

Die Methoden zur Bestimmung von Abklingzeiten von Farbstofflösungen sind: 1. Mechanische „Fluorometer“: im wesentlichen gekoppelte Paare von Lochscheiben, die mit sehr hoher Drehzahl laufen und die Anregung und Beobachtung des Objektes mit willkürlich einstellbarer Phasenverschiebung gestatten. Abarten benutzen Anregung durch zwangsläufig in einem bestimmten Moment ausgelöste Funken (Wood) oder rotierende Spiegel (Wawilow u. Lewschin). Das zeitliche Auflösungsvermögen dieser mechanischen Apparate geht bis etwa  $10^{-7}$  s; 2. Ein elektrisches Analogon stellen die von Gaviola und Duschinsky entwickelten Kerrzellenfluorometer dar, bei denen hochfrequent (bis  $10^8$  Hz) gesteuerte Kerrzellen die Lochscheiben ersetzen. Es sind meist 2 synchron betriebene Kerrzellen vorhanden; durch die eine wird das von der erregenden Lichtquelle kommende Licht im Takte der hochfrequenten Spannung an der Zelle geschwächt. Die endliche Lebensdauer der Fluoreszenzemission macht sich dadurch bemerkbar, daß bei geeigneter Wahl der Frequenz das Maximum der Fluoreszenzemission in die Sperrphase der „Empfangszelle“ fällt. In der Praxis wird meist mit konstanter Frequenz gearbeitet und die Eichung durch Einsetzen von Spiegeln an Stelle der Fluoreszenzgefäße durchgeführt; 3. Eine weitere Methode ist die Bestimmung des Grades der Depolarisation in Abhängigkeit von Zähigkeit und Temperatur des Lösungsmittels (vgl. dazu das folgende Referat); 4. Eine vierte Methode ist — analog Gasen und Dämpfen — die Bestimmung der natürlichen Lebensdauer durch Extrapolation der Zunahme der Fluoreszenzhelligkeit bei abnehmender Konzentration auslöschender Substanzen.

Vortr. gibt eine kurze Übersicht über den Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Ausbeute der Fluoreszenz, und zwar sowohl für den Fall der Fluoreszenzauslöschung durch Fremdatome, wie durch Erhöhung der Konzentration des Farbstoffes selbst. Während sich Fremdatome so verhalten, als ob die auslöschende Wirkung durch Stöße mit den angeregten Farbstoffmolekülen zustande kommt, ist die Wirkung der gleichartigen Moleküle schon durch ihre Anwesenheit (Konfiguration) bedingt. Dies führt zu anders gebauten Verknüpfungen zwischen Ausbeute und Lebensdauer. Es folgen dann noch weitere Einzelheiten über die Abhängigkeit der Abklingzeit und der Form der Abklingkurve vom Polarisationszustand.

F. Perrin, Paris: „Über die Verringerung der Polarisierung der Fluoreszenz von Lösungen, die von der Brownschen Rotationsbewegung herrührt.“

In einer fluoreszierenden Farbstofflösung ist jedes leuchtfähige Molekül in fester Kopplung mit den Molekülen des Lösungsmittels. Unter der Annahme, daß der Fluoreszenzvorgang in einer Absorption und davon unabhängigen Reemission erfolgte, muß sich für die Polarisierung des reemittierten Lichtes eine Gesetzmäßigkeit hinsichtlich der Polarisierungseigenschaften ergeben, die nur von der molekularen Konstitution der Lösung und nicht von dem erregenden Licht abhängt. Diese „natürliche“ Polarisierung solcher Lösungen beruht auf einem von vornherein anisotropen Aufbau der Lösung. Die Polarisierung muß ihr Maximum erreichen für eine Lösung, in der die Konfiguration der Moleküle die ursprüngliche Anisotropie während der Lebensdauer des leuchtfähigen Moleküls beibehält. Sie wird abnehmen, wenn infolge der Brownschen Bewegung die Moleküle rotieren können, und zwar das um so mehr, je kleiner die Viskosität des Mediums ist. Auf Grund gewisser einfacher Annahmen führt Votr. diese Überlegungen rechnerisch durch; es werden Formeln für Polarisierungsgrad und Lebensdauer gebracht.

P. Pringsheim, Brüssel: „Fluoreszenz und Phosphoreszenz adsorbierter Farbstoffe.“

Farbstoffe, die an Silicagel, Gelatine, Cellophan oder ähnlichen Substanzen adsorbiert sind, weisen folgende Eigenschaften auf: 1. Erhöhter Schutz gegen solche Störungen, die eine Herabsetzung der Fluoreszenzausbeute bis zur völligen Vernichtung der Leuchtfähigkeit zur Folge haben; 2. Verringerung der Beweglichkeit; 3. weitgehende Orientierung der Farbstoffmoleküle. In adsorbiertem Zustand fluoreszieren Farbstoffe wie Malachitgrün, Methylviolet, die in flüssigen Lösungen keine Fluoreszenz zeigen. Sämtliche Farbstoffe zeigen in adsorbiertem Zustand außer der Fluoreszenz noch eine Phosphoreszenz von erheblicher Lebensdauer ( $\sim 0,5$  s), ferner eine schwache Fluoreszenz in einer etwas nach langen Wellen verschobenen Emissionsbande. Dieser Mechanismus wird gedeutet durch die Annahme eines dem die Fluoreszenz bedingenden dicht benachbarten metastabilen Niveaus. Bei der Anregung des Moleküls wird ein Teil der angeregten Moleküle durch Stöße in das metastabile Niveau gebracht, von dem sie wiederum durch Stöße in das instabile Niveau zurückkehren können. Das Auftreten einer etwas langwelligeren Emissionsbande kann als direkte Ausstrahlung aus dem metastabilen Niveau gedeutet werden. Der Schutz der Adsorbate gegen Störungen ist rein mechanisch durch Verkleinerung der Diffusionsgeschwindigkeit der auslöschenden Moleküle, z. B.  $O_2$ , zu denken, z. T. besitzen die Adsorbentien die Fähigkeit, die durch die Auslöschung aktivierten Störmoleküle unschädlich zu machen.

Wegen der kleinen Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle ist der Polarisierungsgrad erheblich (vgl. Ref. Perrin) bis gegen 50% (theoretischer Wert für linearen Oszillator). Beobachtungen von an doppelbrechenden Cellophanfolien adsorbierten Farbstoffen zeigen, daß der Polarisierungsgrad des Fluoreszenzlichtes von der Orientierung des erregenden Lichts abhängt; dieser Befund kann gedeutet werden durch die Annahme einer orientierenden Anlagerung der Moleküle oder durch eine Deformation der Moleküle durch die Adsorption an der anisotropen Unterlage.

A. Jablonski, Warschau: „Über einige optische Eigenschaften der in festen und flüssigen Medien eingebetteten Moleküle.“

Die Annahme einer Unabhängigkeit von Absorptions- und Emissionsakt bei Farbstofflösungen (vgl. Ref. Perrin) ist durch die intensive Wechselwirkung des „Leuchtzentrums“ mit den Molekülen des Lösungsmittels gerechtfertigt. Unter Zuhilfenahme des Franck-Condon-Prinzips wird die Intensitätsverteilung in den Spektren der gelösten Farbstoffe erörtert. Die wellenmechanische Verfeinerung erlaubt Aussagen über die Lage von Absorptions- und Emissionsspektren zueinander, insbesondere über die Fälle, wo sich beide spiegelsymmetrisch um eine Frequenz gruppieren. Votr. entwickelt dann eine

Theorie der Polarisierung der Farbstofflösungen ohne Berücksichtigung der Rotation der Moleküle (vgl. zu letzterer Ref. Perrin).

R. W. Pohl, Göttingen: „Über die Absorptionsspektren der Alkalihalogenidkristalle“.

V. S. Vrkljan, Zagreb: „Zur Frage des Auftretens einer anomalen Depolarisation und des Mie-Effektes bei kritischer Opaleszenz.“

In optisch reinen, homogenen Flüssigkeiten wird eine Trübung in der Nähe des kritischen Punktes beobachtet, die mit „kritische Opaleszenz“ bezeichnet wird. Diese Trübung kommt durch die Dichteschwankungen zustande, die in der Nähe des kritischen Punktes stark zunehmen. Es werden die neueren Ergebnisse bei Untersuchungen über die Wellenlängenabhängigkeit der Streuintensität, die Polarisierungseigenschaften sowie die räumliche Anisotropie der Streustrahlung (Mie-Effekt) besprochen.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Pohl, Elektronen in Alkalihalogenidkristallen, diese Ztschr. 48, 751 [1935]; Hülsch, „Die Ergebnisse physikalischer Untersuchungen an Alkalihalogenidkristallen“, ebenda 49, 69 [1936].

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionschluß für „Angewandte“ Mittwochs,  
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Dipl.-Ing. Kunze, Essen, bisher in der Hauptverwaltung des Rheinisch-westfälischen Elektrizitätswerkes tätig, Pressewart des Amtes für Technik der NSDAP., Gau Essen, wurde der durch den Tod von Dr. Riedel freigewordene Posten des Direktors des „Haus der Technik“ übertragen.

Ernannt: Dr.-Ing. J. Lamort, Karlsruhe, Dozent für Industrieofenbau in der Abteilung für Maschinenwesen und Elektrotechnik der Technischen Hochschule Karlsruhe, zum nichtbeamteten a. o. Prof. dortselbst. — Dr. habil. W. Schröder, Dozent für anorganische und Kolloidchemie an der Technischen Hochschule zu Aachen, zum nichtbeamteten a. o. Prof.

Gestorben: Studiendirektor i. R. Dr. F. Dannemann, Bad Godesberg a. Rh., a. o. Prof. für Geschichte der Naturwissenschaften an der Universität Bonn (früher wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Museum in München), Verfasser des vierbändigen Werkes „Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung und in ihrem Zusammenhange“, im Alter von 76 Jahren.

## VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Bezirksverein Niederrhein. Sitzung vom 3. Juli in Düsseldorf. Vorsitzender: Dr. Hüttner. Teilnehmerzahl 38.

Prof. Dr. Strecker, Marburg: „Qualitative Analyse ohne Schwefelwasserstoff.“

Nach einer kurzen historischen Übersicht über die Versuche, die bisher unternommen worden sind, um den Schwefelwasserstoff aus der Analyse zu verdrängen, berichtete Votr. über einige Analysengänge, die er in Gemeinschaft mit Fräulein Dr. Wiebe ausgearbeitet hat, bei denen auf die Verwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium völlig verzichtet worden ist.

Ein Trennungsgang beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Metallsalze gegen Persulfat und Hydrazinchlorhydrat, ein anderer benutzt Natronlauge, Soda und Hydrazinsalz als Hauptreagenzien. Ferner kann das Verhalten der Metallphosphate gegen Salpetersäure, Essigsäure und Ammoniak als Grundlage für einen Trennungsgang dienen, und schließlich ist es möglich, mit Rubenwasserstoff in saurer und ammoniakalischer Lösung Gruppen zu schaffen, innerhalb derer sich die einzelnen Elemente weiter trennen und identifizieren lassen. Die Trennung wird sowohl hier wie bei den andern Trennungsgängen nicht bis zur Abscheidung der einzelnen Elemente getrieben, sondern es werden spezifische organische Reagenzien benutzt, um die in den einzelnen Gruppen gefällten Elemente nebeneinander nachzuweisen.

Nachsitzen im Restaurant Salvator mit 12 Teilnehmern.