

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Faraday-Society.

Diskussionstagung, 15.—17. September 1938 in Oxford.

#### Luminescenz

Dieses Thema wurde zuletzt auf der Tagung in Warschau 1936 mit behandelt (Acta Physica Polonica 1936\*)). Es ist ein Verdienst der Faraday-Society, sich dieses interessanten und heute auch technisch wichtigen Gebietes angenommen zu haben. Durch die bei der Berichterstattung notwendige Beschränkung ist der Teil III etwas benachteiligt worden. Es wurde besonderer Wert auf die Diskussionsbemerkungen gelegt. Das ganze Gebiet steht noch sehr in den Anfängen. Die experimentellen Tatsachen können oft durch mehr als eine Hypothese erklärt werden. Das Wichtigste an der Gesamtshau eines so weiten Gebietes sind die Anregungen, die Fachleute und auch Fernerstehende vielleicht entnehmen können.

#### Teil I.

#### Die Luminescenz von Flüssigkeiten und Dämpfen.

E. I. Bowen, Oxford: „Fluorescenz in Lösungen“ (Einführungsvortrag).

Man nimmt an, daß durch Absorption von langwelligem Ultravioletten in einem organischen Molekül ein Übergang vom elektronischen Grundzustand in einen benachbarten höheren Zustand stattfindet. Bei dem Rückgang kann Fluorescenz auftreten. Diese Rückkehr in den Grundzustand findet gewöhnlich schon nach einer Verweilzeit von  $10^{-9}$  s statt. Das emittierte Fluoreszenzlicht, die Ausbeute, die spektrale Verteilung und die Depolarisation hängen dabei nicht von der Wellenlänge des erregenden Lichts ab. Das ist ein wesentlicher Unterschied zur Resonanzfluorescenz bei Gasen. Die Schwingungsenergie des oberen Zustandes geht für die Lichthebung durch die Wirkung von Zusammenstoßen verloren. So hängt also die Ausbeute der Fluorescenz (bezogen auf die Zahl der absorbierten  $h\nu$ ) von dem in thermische oder andere Energie verlorengehenden Betrag ab. In die Ausbeute gehen ein: Die Natur der fluorescenzfähigen Substanz, das Lösungsmittel, die Konzentration, die Gegenwart auslöschender Substanzen und die Temperatur. Man hat gute Ausbeuten z. B. bei Anthracenlösungen (etwa 0,2), schwache z. B. bei Benzol oder Anilin. Halogenatome in Derivaten vermindern die Ausbeute immer. Gewisse Substanzen können als Zusatz die Fluorescenz unterdrücken. Kommt dabei eine innere Filterwirkung oder die Bildung neuer Verbindungen vor, so soll das nicht wahre Auslöschung genannt werden. Man kann solche Vorgänge immer an Änderungen der Absorptionsspektren erkennen. Nach J. Franck u. a. spricht man von einer statischen Auslöschung, wenn das Fremdmolekül dem Fluoreszenzmolekül während der Absorption gerade benachbart ist, von Diffusionsauslöschung, wenn beide Moleküle innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes zusammen diffundieren. Hier spielt also die Viscosität der Lösung herein. Der genaue Vorgang bei der Auslöschung ist bisher nicht bekannt. Eine Überlegung von Weiss für Farbstofflösungen wird für erfolgversprechend gehalten. Das auslöschende Molekül, z. B. O<sub>2</sub>, gibt danach an das angeregte Fluoreszenzmolekül, z. B. Anthracen, ein Elektron ab und füllt die durch Lichtabsorption entstandene Elektronenlücke wieder auf. Gerade der Sauerstoff spielt eine wichtige Rolle bei der Auslöschung der Fluorescenz. Der physikalische Chemiker verspricht sich viel von dem Verständnis der auslöschenden Wirkung zur Erklärung der Photoreaktionen.

R. G. W. Norrish, Cambridge: „Die Beziehungen der Fluorescenz zur Photolyse in gasförmigen Systemen.“

Hier werden einige Punkte als Grundlage zur Diskussion, aber nicht als fertige Meinung über photochemische Vorgänge an vielatomigen Molekülen gebracht. Bei der „echten“ Fluorescenz werden photochemische Dissoziationen mit dauernden Veränderungen des absorbierenden Systems ausgeschlossen. Das einfachste Beispiel stellt die Resonanzfluorescenz an einatomigen Gasen dar. Hier hat man diskrete Linien als erlaubte Übergänge zwischen dem Grundzustand und den Anregungszuständen. Hier beträgt die Lebensdauer etwa  $10^{-8}$  s. Schwingungs- und Rotationszustände fehlen. Eine

Auslöschung der Fluorescenz wird bekanntlich durch die Stöße zweiter Art von Fremdmolekülen möglich. Der „Auslöschungsquerschnitt“ hängt von dem Fremdgas ab. So wirkt z. B. ein Edelgas bei der Hg-Fluorescenz mit dem Querschnitt Null, Benzoldampf mit etwa  $5 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>. Die auslöschende Wirkung steigt schnell mit der Zahl der Freiheitsgrade des Fremdmoleküls. Leider fehlen die entsprechenden Untersuchungen über die Auslöschung der Fluorescenz an anderen Metalldämpfen.

Für mehratomige Moleküle kommt zum Fluoreszenzproblem hinzu, daß infolge des Mitwirkens von Schwingungen und Rotationen ein Bandenspektrum auftritt. Das wird am Beispiel J<sub>2</sub> erläutert. Außerdem kann bei mehratomigen Molekülen eine Auslöschung der Fluorescenz durch den Vorgang der Prädissociation herbeigeführt werden (Henri). Die Absorptionsspektren werden an einer bestimmten Stelle diffus, dort fehlt die Fluorescenz. Dies läßt sich jedoch nur bei zweiatomigen Molekülen in Zusammenhang bringen. Mehratomige Moleküle können nämlich trotz scharfer Absorptionsbanden vollständig photolysiert werden. In diesen Fällen ist nicht die Unschärfe des Spektrums, sondern das Fehlen der Fluorescenz ein Kriterium für die Prädissociation. In sehr komplizierten Molekülen (Aceton, Crotonaldehyd) beobachtet man oft gar keine Zersetzung durch Lichteinstrahlung, aber auch keine Fluorescenz. Dieses Verhalten wird „innere Auslöschung“ genannt. Hier spielen Atonigruppen im Gesamt molekül die Rolle von Energieabnehmern (Stöße zweiter Art), ohne daß eine vollständige Aufspaltung eintritt. Man soll aber solche Moleküle nicht mit Farbstoffmolekülen vergleichen, für die eine innere Auslöschung unwichtig ist. Zusammenfassend kann gesagt werden: Die für zweiatomige Gase bekannten spektroskopischen Gesichtspunkte zur Photodissociation werden bei vielatomigen Gasen weitgehend verwischt. Man kann aber deren Verhalten mit einer weiter gehenden Auffassung der Prädissociation verstehen.

P. Pringsheim, Brüssel: „Die Fluorescenz organischer Verbindungen in Lösungen.“

Trotz der ständig wachsenden Literatur auf diesem Gebiet ist wenig Licht in die Kernfrage gebracht worden, warum in einigen Fällen organische Stoffe fluorescieren. Geht man vom gut leuchtenden Fluorescein-Natrium zu den halogen-substituierten Fluoresceinen (Eosin, Erythrosin usw.), so erhält man nur noch schwach fluorescenzfähige Verbindungen. Zur Erklärung wird angenommen, daß die Halogenatome eine innigere Wechselwirkung mit den umgebenden Wassermolekülen bewirken. So kann die absorbierte Energie leichter abgegeben werden. Die natürlichste Annahme wäre, daß bei einer gut fluoreszierenden Substanz der primäre Elektronenübergang besonders gut gegen Störungen geschützt sein müßte. Praktisch alle Stoffe, farblose aromatische Verbindungen, Farbstoffe und auch die Uransalze, zeigen Auslöschung mit steigender Konzentration. Man hat dies erklärt 1. durch Wirkung von Stößen zweiter Art und 2. durch das Auftreten von Assoziationen. Mit der ersten Erklärung versteht man nicht, warum die Lichtausbeute so stark fällt, denn alle angeregten Moleküle sind gleichberechtigt. Gegen die zweite Erklärung spricht ein Befund von Scheibe<sup>1)</sup>, daß gerade durch Assoziationen (Pseudo-Isocyanin) bei hohen Konzentrationen eine neue schmale Absorptionsbande und damit verknüpfte Fluorescenz auftreten kann. Man müßte außerdem noch erklären, warum z. B. Anthracen in Benzol gelöst starke Auslöschung durch Konzentration zeigt, in kristalliner Form aber wieder gute Lichtausbeute gibt. Am Anthracen werden schließlich einige Emissionsdaten für feste und flüssige Lösungen mitgeteilt.

A. Terenin, A. Vartanian und B. Neporent, Leningrad: „Photoluminescenz und Schwingungsenergie-Austausch in Komplexmolekülen.“

Da meistens das Emissionsspektrum in der Gasphase für organische Moleküle nur kontinuierlich ist, kann man schwer Einsicht über das Mitwirken von Schwingungsenergie bekommen. Die Autoren untersuchen die Luminescenz von Anilindampf bei sehr kleinen Drucken (unter 0,02 mm), um störende Zusammenstöße auszuschließen. Das Ergebnis ist kurz folgen-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 49, 645 [1936].

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 51, 405 [1938].

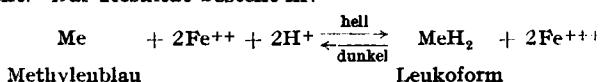
des: Bei Zimmertemperatur beginnt die Absorption des Dampfes mit einer scharfen Bandenfolge (Resonanz) bei etwa 3000 Å, von etwa 2650 Å ab folgt ein diffuses Bandengebiet, ab etwa 2550 Å ein Kontinuum. Bei langwelliger Einstrahlung wird eine scharfe Resonanzfolge emittiert; mit 2880 Å eingestrahlt, also noch im diskreten Gebiet, wird ein Kontinuum als unaufgelöste Schwingungs-Rotationsstruktur beobachtet. Zusatz von Gasen, wie  $H_2$ ,  $NH_3$ , hat keinen Einfluß auf die Resonanzbanden, es kommen nur einige neue hinzu. Man sieht also, daß die Elektronenenergie selbst in Komplexmolekülen nicht leicht auf andere Freiheitsgrade verteilt wird. Sauerstoff hat hingegen als Zusatz eine besondere Wirkung. Er löst das Kontinuum und auch die scharfen Banden aus, ohne selbst neue entstehen zu lassen. Das wird einer chemischen Reaktion zugeschrieben. Messungen der Quantenausbeute bei verschiedenen Zusätzen zeigen, daß die mehratomigen Moleküle mehr Schwingungsenergie als die zweiatomigen fortführen können. Zahlen werden dafür gebracht.

E. I. Bowen und A. Norton, Oxford: „*Die Auslöschung der Fluoreszenz in Lösungen.*“

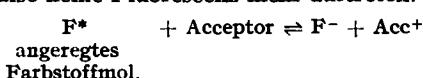
Da die fluoreszenzfähigen Farbstoffe in Lösungen Abweichungen vom Beerschen Gesetz zeigen, wird hier versucht, bessere Ergebnisse mit den Lösungen von reinen Kohlenwasserstoffverbindungen zu erzielen. Die Zahl der Substanzen wird sehr reduziert durch die meist geringe Löslichkeit bei Zimmertemperatur. Die Auslöschung durch hohe Konzentrationen soll aber gerade untersucht werden. Die Fluoreszenzausbeute wird mit Hilfe von einem Fluoreszenzschirm gemessen, der eine Photzelle beleuchtet. Die Ergebnisse sind in 8 Tabellen angeführt und betreffen meist Anthracen in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln. Wenn in diesen außerdem Sauerstoff enthalten ist, so wird ein Abfall der Ausbeute um 10—35% beobachtet. Ebenfalls wirkt z. B. Brombenzol im Lösungsmittel (Benzol) stark auslöschend. Die Mitwirkung der Temperatur wird beobachtet, aber bis jetzt nicht erklärt. Die auslöschenden Substanzen reagieren vielfach photochemisch mit dem Anthracen. Anthracen selbst wirkt bekanntlich unter Dianthracenbildung auslöschen, Sauerstoff führt zur Bildung von Peroxyden,  $\text{CCl}_4$ -Gehalt in einer Anthracen-Benzol-Lösung bewirkt bei Belichtung sogar Ausscheidung eines Niederschlages mit hohem Chlorgehalt. Trotzdem braucht aber Auslöschung mit Reaktion nicht immer parallel zu laufen.

J. Weiss, Newcastle-upon-Tyne: *Photosensibilisierte Reaktionen und Auslöschung der Fluoreszenz in Lösungen.*"

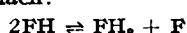
Als „photodynamischer Effekt“ wird die durch Licht beschleunigte Oxydation verschiedener Stoffe durch molekularen Sauerstoff bei der Gegenwart fluorescenzfähiger Farbstoffe bezeichnet. Bei den hier untersuchten Beispielen stellt der Elementarprozeß der Auslöschung den primären Prozeß einer durch Licht angeregten Reaktion dar. Ein solches Beispiel ist die Reaktion von Methylenblau mit Ferroionen in Lösungen. Bestraht man dieses System mit schwachem Licht, so bemerkt man kaum eine Umsetzung. Erst große Intensitäten geben einen starken, aber reversiblen Ausbleicheffekt. Das Resultat besteht in:



Der erste Prozeß besteht in Absorption eines  $h\nu$  unter Bildung eines angeregten Farbstoffmoleküls. Beim Rückgang des Elektrons aus dem Anregungsniveau wird das entstandene leere Niveau wieder unter Ausstrahlung von Fluoreszenzlicht besetzt. Stößt aber das angeregte Molekül innerhalb seiner Lebensdauer mit einem Acceptor-Molekül zusammen, das selbst ein Elektron auf einem der Lücke entsprechenden Niveau hat, so soll dieses Elektron durch strahlungsgenossenen Übergang die Lücke besetzen. Dann kann also keine Fluoreszenz mehr auftreten.



Der oxydierte Acceptor unterliegt oft weiteren Reaktionen. Die Leukobase bildet sich nach:



Im Beispiel der Ferro-Ionen als Acceptor bewirken die gebildeten Ferri-Ionen die Rückbildung des Farbstoffes.

Die Leukobase kann auch durch Einwirkung von Sauerstoff unter Bildung von  $\text{HO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Umwegen zurückgebildet werden.

Die auf die Lichtenergie  $J_{abs}$  bezogene Fluoreszenzintensität  $J$  ergibt sich von der Form  $\frac{J}{J_{abs}} = \frac{1}{1 - \text{const. [Acc.]}}$  in Übereinstimmung mit dem Experiment. Weiter wird die Einwirkung von Halogenionen in ähnlichen Systemen betrachtet. Dann wird darauf hingewiesen, daß auch Assoziationen zur Ausschaltung führen können. Schließlich werden die Chlorophyllreaktionen unter den gleichen Gesichtspunkten betrachtet.

**Aussprache:** C. F. Goodeve, London: Neuere, noch unvollständige Versuche, die wir an dreiatomigen Molekülen angestellt haben, lassen uns der Feststellung von Norrish zustimmen, daß diffuse Spektren nicht unbedingt auf primäre Dissoziation deuten. — J. Weiss, Newcastle-upon-Tyne: Man muß auf die Bedeutung der konjugierten Doppelbindungen leuchtfähiger organischer Stoffe hinweisen. Im Benzolring z. B. sind nach moderner Betrachtung 6 Elektronen vorhanden, die etwa so „frei“ wie in Metallen sind. Zwischen diesen „freien“ Elektronen und den Schwingungen scheint kaum eine Kopplung zu bestehen. Im Porphyrin hat man ein anderes konjugiertes System von großer Bedeutung. Werden hier Metallionen wie  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{K}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  substituiert, so bleibt die Fluorescenz erhalten. Die Metallsalze zeigen Diamagnetismus. Mit  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  usw. hat man keine Fluorescenz und Paramagnetismus. Die hier eintretende Auslöschung versteht man noch nicht ganz. — D. D. Eley, Manchester, weist auf eine noch nicht erwähnte Beeinflussung der Auslöschung durch magnetische oder elektrische Felder hin. Solche Effekte sind für  $\text{J}_3$  und  $\text{Te}_3$  (nach Turner und Smoluchowsky) bekannt. Sie werden an Hand von Potentialkurven erläutert. Die auslöschenden Moleküle sollen mit ihrem Eigenfeld um so mehr wirken, je näher sie an das Farbstoffmolekül herankönnen. Für die Annäherung bildet nur die Hydratationsschale ein Hindernis. So versteht man die Reihenfolge der auslöschenden Wirkung von  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$ . Sie nimmt zu mit abnehmender Hydratationsenergie. An der von Weiss erwähnten starken Wirkung der paramagnetischen Ionen ist deren Magnetfeld schuld. — H. Kautsky, Leipzig: Nach den Ausführungen von Weiss hat man leicht den Eindruck, daß die Auslöschung nicht direkt durch die Einwirkung des angeregten Farbstoffs auf  $\text{O}_2$ -Moleküle unter Bildung von  $\text{O}_2^+$  erklärt werden könnte. Weiss schlägt vor, daß die von mir beobachtete Phosphorescenz gewisser Farbstoffe eine Chemiluminescenz sei. Diese komme erst sekundär durch Wiedervereinigung von Farbstoffradikal mit einem O-Atom zustande. Diese Erklärung kann nicht richtig sein, weil nach meinen Experimenten auch die Fluorescenz und nicht nur die Phosphorescenz durch Sauerstoff ausgelöscht wird. Meine

nur die Phosphoreszenz durch Sauerstoff ausgelöscht wird. Meiner Meinung nach ist die Phosphoreszenz an eine Assoziation von Farbstoffmolekülen geknüpft, die die Lebensdauer der angeregten Zustände vergrößert. Nach Weiss wird statt  $O_2^*$   $HO_2$  gebildet. Dann könnte man aber im Gegensatz zu meinen Versuchen nur dann Nachleuchten und Auslöschung durch  $O_2$  beobachten, wenn der Farbstoff photochemisch abspaltbaren Wasserstoff enthält. Es gibt genügend Fälle, in denen die Bildung von  $HO_2$  die Auslöschung nicht erklärt. — C. F. Goodeve, London: Der Vorschlag von Weiss über den Anregungsvorgang mit nachfolgender Auslöschung enthält einige Schwierigkeiten. Wenn das auslöschen Elektron in die Lücke des Grundniveaus vom angeregten Farbstoffmolekül einspringt, so muß doch das Anregungsniveau beeinflußt werden. Das folgt nach der gegenwärtigen Auffassung über den Absorptionsvorgang. Auf diese Frage soll in späteren Veröffentlichungen eingegangen werden. Man sollte viel mehr die Bedeutung der Kopplung zwischen Elektron und den Kernen beachten. Wenn z. B. ein angeregtes mit einem nicht angeregten Anthracenmolekül zusammentrifft, so tritt ein Austausch der Energie um so mehr auf, je näher die beiden Moleküle sind. Der Austausch bedingt eine Kopplungskraft. Im Fall der Auslöschung durch magnetische Ionen sind magnetische Kräfte maßgebend. — M. G. Evans, Manchester: Nach Betrachtungen an Potentialkurven wird darauf hingewiesen, daß die angeregten Zustände immer stärker vom Lösungsmittel beeinflußbar sind als der Grundzustand. Als Beispiel für die Auslöschung durch Reaktion wird der bekannte Fall  $Hg^* + H_2 \rightarrow HgH + H$  eingehend besprochen. Die Bedeutung der Aktivierungsenergie wird betont. Man weiß allerdings wenig über alle in Frage kommenden Faktoren. Die Gestalt der Potentialkurven kann hoffentlich später durch Untersuchungen über Auslöschung bestimmt werden. — R. W. Gurney, Bristol, sagt, daß die von Goodeve kritisierten Mechanismen von Weiss über die Absorption eines Lichtquants in jeder Hinsicht mit den modernen Deutungen der Elektronenniveaus verträglich sind. — J. Weiss, Newcastle: Wenn nach Kautsky auch die Fluoreszenz praktisch vollständig durch Sauerstoff ausgelöscht werden kann, so steht dies mit den von Kautsky selbst und von Schneider veröffentlichten Experimenten in Widerspruch. Franck und Levy haben auch unter besonders günstigen Bedingungen, z. B. an Chlorophyll, nur 35 % totaler Auslöschung bekommen. Franck hat nachgewiesen, daß die von Kautsky vor Jahren vertretene Anschauung

über metastabile Zustände zur Erklärung des Nachleuchtens nicht richtig ist. Die jetzt benutzte Theorie über die durch Assoziation vergrößerte Lebensdauer ist weder experimentell noch theoretisch gerechtfertigt. Angeregte metastabile  $O_2$ -Moleküle werden nach Arbeiten von Franck und Gaffron abgelehnt.  $HO_2$ -Radikale sind hingegen durch viele Experimente wahrscheinlich gemacht.

## Teil II.

### Die Luminescenz fester Körper<sup>3)</sup>.

J. T. Randall, Birmingham: „Einige neuere Experimente über Luminescenz.“ (Allgemeiner Einführungsvortrag.)

Im Verlauf des Vortrages werden einige Experimente gezeigt, die Fluorescenz von Hg-Dampf, von Rhodaminlösung und von verschiedenen Kristallphosphoren. Die Anfachung und die Auslöschung der ZnS-Phosphore und neu untersuchter  $AgCl$ -Phosphore werden vorgeführt.

In festen Körpern ist ein Hauptproblem noch zu lösen, wie nämlich das Gesamtgitter an den Vorgängen beteiligt ist. Es wird zunächst geschildert, wie groß das vorhandene Material schon ist, auf welch verschiedene Weise Kristalle zu Phosphoren werden können. In einigen Fällen leuchten sogar Stoffe, die man nach den heutigen Untersuchungsmethoden für frei von Fremdbeimengungen anzusehen hat. Die Paralleluntersuchungen der lichtelektrischen Leitfähigkeit fehlen noch. Außerdem ist überhaupt systematische experimentelle Arbeit wünschenswert, trotz des vorhandenen klassischen Materials von Stokes, Becquerel und Lenard. Theoretische Untersuchungen aus neuerer Zeit sind zu beachten (z. B. Wilson, Mott, Seitz). Es folgen Ausführungen über die Definition von Fluorescenz und Phosphorescenz. Einkristalle versprechen in Zukunft für die Messung der Absorptionsänderung wichtig zu werden. Die Anwendung tiefer Temperaturen empfiehlt sich aus der Tatsache, daß die Lichtenergie „eingefroren“ werden kann. Außerdem werden dann oft die verwaschenen Emissionsbanden aufgelöst werden können. Scharfe Linien hat man bekanntlich nur bei Uranylsalzen und den seltenen Erden. Die Zinksilikat-Mn-Fluorescenz wird z. B. bis zu Temperaturen von  $20^\circ$  abs. untersucht, dabei sieht man schon die bessere Auflösung. Es folgen nun die Ergebnisse an einer großen Zahl anorganischer Verbindungen, die überhaupt erst bei tiefen Temperaturen fluorescenzfähig werden. Eine wichtige Frage ist, ob wirklich reine Stoffe leuchten können. Zur Entscheidung dieser Frage am ZnS müßte auf jedes Flußmittel, wie  $NaCl$ , verzichtet werden. Der Beitrag von Randall ist reich an neuen experimentellen Tatsachen für alle bekannten Gruppen der Kristallphosphore.

F. H. Spedding, Iowa: „Luminescenz fester Körper.“

Aus der steigenden Zahl der Patente über dieses Gebiet kann das Interesse der Praxis ermessen werden. Leuchtstoffe werden bekanntlich für Fernsehzwecke und für Leuchtröhren verwandt. In diesem Bericht wird ganz besonders darauf hingewiesen, wie wichtig die Anwendung tiefster Temperaturen in Zukunft sein wird. Man kennt bereits viele Beispiele für die bessere Auflösung von Absorptions- und Emissionsspektren. Die Auflösung ist immer dann beachtlich, wenn die Elektronenübergänge an sich schon wenig von der Umgebung beeinflußt sind. Besonders Kristalle mit Gehalt an Übergangselementen und seltenen Erden lassen durch die beobachtete Aufspaltung der Terme Rückschlüsse etwa auf die Art der Kristallfelder ziehen. Die breiten Banden in Kristallen mit mehr „metallischen“ Elektronenübergängen werden selbst beim absoluten Nullpunkt nicht besser auflösbar sein.

R. W. Gurney und N. F. Mott, Bristol: „Luminescenz fester Körper.“

In diesem Beitrag wird vom theoretischen Gesichtspunkt der Vorgang der Lichtabsorption und -emission diskutiert. Wird Licht von einem Kristallatom absorbiert, so kann ein Elektron in das „Leitfähigkeits“band gelangen. Es kann dann frei im Kristall laufen. Führt die Absorption nur zu einem angeregten Zustand des Atoms, so kann das Elektron nicht im Kristall wandern. Es fällt in seinen Grundzustand zurück, entweder unter Emission von Licht oder von Wärme, die von Wärme-

schwingungen fortgeführt wird. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß das Elektron durch thermische Energiezufluhr weiter in das Leitfähigkeitsband befördert wird. Dafür sprechen Versuche über die lichtelektrische Leitfähigkeit von Kristallen [Pohl<sup>4)</sup>, Hilsch<sup>4)</sup> u. a.]. Wenn nicht „freie“ Elektronen auftreten, so sollte das Nachleuchten nach einem Exponentialgesetz abklingen, im anderen Fall nach dem Gesetz  $J = J_0 / (1 + \alpha t)^2$ . In einzelnen Fällen findet man diese Abklingungsgesetze tatsächlich.

Weiter soll erklärt werden, daß die Emissionsbanden aller Phosphore langwelliger als die Absorptionsbanden liegen. Dafür wird die Einstellung einer neuen Gleichgewichtslage der das Phosphoreszenzszentrum umgebenden Atome verantwortlich gemacht. Das wird an Potentialkurven erläutert. Ein Überschuß an potentieller Energie wird dann als Wärme an das Gitter abgegeben.

Zur Deutung der mit sinkender Temperatur fallenden Ausbeute für die Phosphorescenz des ZnS fehlen noch eingehende Messungen. Für Phosphore, bei denen keine „freien“ Elektronen auftreten (z. B. die Alkalihalogenidphosphore), wird eine Deutung der mit steigender Temperatur plötzlich wieder fallenden Ausbeute versucht. Für diesen Abfall soll die von der Temperatur abhängige Wahrscheinlichkeit der Umwandlung von Elektronenenergie in Wärme verantwortlich sein.

C. J. Millner, Rugby: „Sulfidphosphore und Zonentheorie der Kristalle.“

Im Anschluß an Theorien von Brillouin, Wigner, Seitz und Johnson wird die Zonentheorie zur Beschreibung der Sulfidphosphore benutzt. Nach der Zonentheorie treten durch das periodische Kristallfeld verursachte Energiezustände für „freie“ Elektronen auf. Sie sind durch verbotene Gebiete getrennt. Zwischen diesen ziemlich breiten Zonen unter Mitwirkung mehr diskreter Zustände der Fremdatome können Elektronenübergänge erfolgen. Die gezogenen Schlüsse sind sehr unsicher und allgemein (der Berichterstatter!). Folgende besonderen Aussagen sollen angeführt werden: Für alle Fremdatome sollten im gegebenen Phosphor zwei Bandenbreiten auftreten, ebenso sollen zwei Maxima in der Emission durch verschiedene Absorption erregt werden können.

F. Seitz, Schenectady: „Eine Deutung der Kristallluminescenz.“

Man kann verschiedene Klassen der Kristallphosphore unterscheiden. Zu jeder wird ein besonderer Mechanismus gehören. Vertreter solcher Klassen sind etwa Zinksulfid und  $NaCl$  mit Thalliumgehalt. Über die Alkalihalogenidphosphore liegt das ausführliche Material von Pohl, Hilsch und Mitarbeitern vor, das eingehend benutzt wird. Alkalihalogenidphosphore zeigen keinen lichtelektrischen Effekt und haben exponentielles Abklinggesetz, während ZnS ungefähr die hyperbolische Abklingung befolgt und Leitfähigkeit zeigt. Die erregenden Absorptionsbanden liegen (z. B. bei KCl) von der Eigenabsorption deutlich getrennt. Alkalihalogenide zeigen im reinen Zustand keine Luminescenz, ebenso gefärbtes ZnS. Das ZnS wird aber nach halbstündigem Erhitzen lichtelektrisch leitend und leuchtfähig. Es folgt eine Betrachtung des Verhaltens reiner Kristalle an Hand der Zonentheorie. Danach werden die Absorptionsbanden der Alkalihalogenid-Tl-Phosphore bestimmten Übergängen der freien Tl-Ionen zugeordnet. Ein Termschema wird angegeben. Die Fluorescenz der Thalliumionen wird zur Resonanzverregung einatomiger Gase in Parallele gesetzt. Phosphorescenz soll an einen Gehalt zweiatomiger Thalliumionen geknüpft sein. Dieser Gehalt müßte mit der Tl-Konzentration anwachsen.

Die Leuchtfähigkeit des reinen ZnS wird durch stöchiometrischen Überschuß von Zn gedeutet. Dieses Zink befindet sich auf Zwischengitterplätzen im Sinne von Wagner. Wahrscheinlich enthält auch ein mit Kupfer aktiviertes ZnS dieses Zink, da auch hier die blaue Emission des reinen Phosphors auftritt.

*Aussprache:* J. T. Randall, Birmingham: Das hyperbolische Abklinggesetz ist nur in seltenen Fällen vorhanden. CaS hat z. B. den Exponenten 1,2 statt 2.

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. 50, 714, 964 [1937]

<sup>4)</sup> Ebenda 51, 339 [1938].

Bei der Besprechung des „reinen“ ZnS sollte man nicht vergessen, daß es äußerst schwer, wenn nicht unmöglich ist, den Sauerstoff bei der Fällung völlig fernzuhalten. ZnS fluoresciert übrigens in seiner kubischen und hexagonalen Form und ist auch schon im gefallenen Zustande genügend kristallin. Es ist noch gar nicht sicher, ob reines ZnS fluoresciert und welchen Einfluß eigentlich die notwendige Erhitzung hat. — A. Kutzelnigg, Homberg: Zu den erst bei tiefer Temperatur leuchtenden Stoffen gehören auch HgJ<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> und die Cadmiumhalogenide<sup>5)</sup>. — R. W. Gurney, Bristol: Randall hat erwähnt, wie nützlich Einkristalle im Gegensatz zu Pulverkristallen sein können. Dazu möchte ich noch sagen, daß ich in keinem Bericht etwas über den wichtigen Unterschied zwischen Oberflächen- und Volumleuchten gefunden habe. Oberflächenleuchten hat man immer, wenn in die Eigenabsorption eingestrahl wird. Manche Isolatoren haben eine schwache Absorptionsbande im Sichtbaren. Die Übergänge sind hier schwach, weil an sich verboten. (Z. B. Cu<sup>++</sup>-Ion.) Tritt hier eine Luminescenz auf, so ist sie ein Volumeneffekt. Wenn wir von abgeschirmten Elektronen, z. B. bei den seltenen Erden, sprechen, so müssen wir darunter verstehen, daß diese Elektronen nicht zu den Abstoßungskräften der äußeren Elektronen beitragen. — F. A. Kröger, Eindhoven: Randall stellt fest, daß das Leuchten in Manganphosphoren dem Mangan selbst angehört. Das kann ich mit folgenden Tatsachen bestätigen: In einem ZnS-CdS-Mischphosphor verschiebt sich das Emissionsspektrum für Mangan nicht im Gegensatz etwa zum Cu- und Ag-Gehalt. Weiter beobachtet man, daß von der gesamten Luminescenz des Manganphosphors der Teil von kurzer Dauer ist, der mit der Absorption des Mangans korrespondiert. Ein kurzwelliges Nachleuchten bei 3700 Å beruht auf dem Speichern von Energie im Grundmaterial. Gisolf fand die Absorptionskante des ZnS bei 3400 Å. Unterhalb dieser Wellenlänge kann das Grundmaterial mit seiner Absorption die Energie auf das Mangan übertragen. — S. Rothschild, London: Schleede<sup>6)</sup> hat kürzlich ausgeführt, daß ein Zn-Überschüß eine Bedingung für das blaue Leuchten des „reinen“ ZnS ist. Das von Randall erwähnte störende Flußmittel braucht im übrigen nicht NaCl zu sein. Das blaue Leuchten tritt auch mit anderen Flußmitteln auf. — I. H. Gisolf, Eindhoven, erwähnt eine wichtige Anordnung, mit der die Absorption sehr dünner Pulverschichten gemessen werden ist. Die mit dem Pulver bedeckte Platte befindet sich im Innern einer verspiegelten Hohlkugel. Durch ein Loch in der Kugel fällt das Licht auf die Schicht ein. Diese wird infolge der Reflexion des gestreuten Lichtes innerhalb der Kugel mehrfach durchsetzt. — M. Schön, Berlin: In die Reaktionsgleichungen geht die Zahl der metastabilen Niveaus entscheidend ein. Im Grenzfall hoher Konzentration erhält man immer eine Art monomolekularer Reaktion und damit ein exponentielles Abklinggesetz. — I. H. Gisolf, Eindhoven: Da die Absorption von ZnS unterhalb 335 m $\mu$  steil ansteigt und auch in diesem Gebiet gute Luminescenz vorhanden ist, trifft die Beschreibung von Gurney und Mott nicht immer zu. Danach sollte ja die Lichtabsorption immer in den Fremdbanden stattfinden. Beim ZnS liegt bei 335 m $\mu$  auch der von Gudden und Pohl gemessene starke Abfall der lichtelektrischen Leitfähigkeit. Die Stelle dieses Abfalls kann man übrigens durch Zumischen von CdS bis 512 m $\mu$  verschieben. — I. A. Kitchener, London, bringt eigene Absorptionsmessungen an ZnS. Sie sind in Übereinstimmung mit denen von Gisolf und unterstützen die Auffassung von Riehl, daß die Absorption unterhalb 365 m $\mu$  wenig von den Zusätzen abhängt, und daß die Absorption primär im Grundmaterial stattfindet. — W. de Groot, Eindhoven, diskutiert nochmals die Abklinggesetze und berichtet über Ergebnisse an ZnS. Die Zeitkurven hängen noch eindeutig von der Intensität des Lichtes und seiner Wellenlänge ab. Lenard versuchte das hyperbolische Gesetz durch Aufteilung in eine Reihe von e-Gesetzen zu deuten. Das wird abgelehnt. Die Versuche sollen in der „Physica“ veröffentlicht werden. — M. Schön, Berlin, teilt mit, daß aus Versuchen über die Temperaturabhängigkeit der Emissionsbandenbreite (kurzwellige Seite) von Silicaphosphoren mit Manganzusatz auf die Energieverteilung in dem wenig besetzten Elektronenband geschlossen werden kann. Diese entspricht einer Maxwell-Verteilung. — I. H. Gisolf, Eindhoven: Die Halbwertsbreite von Emissionsbanden läßt keinen Schluß auf die Breite des Leitfähigkeitsbandes zu. Millner nimmt stillschweigend an, daß ein ins Leitfähigkeitsband gehobenes Elektron immer seine Energie behält, bis es zur Emission Anlaß gibt. Das ist unwahrscheinlich. Das Elektron wird in kurzer Zeit ans Gitter abgegeben, bis es am Grunde des Bandes sitzt. — S. T. Henderson, E. M. I. Research Laboratories, wendet sich mit einigen Versuchsdaten an ZnS und ZnCdS (mit Kathodenstrahlen erregt) gegen die Aussage von Millner. Er findet nicht Paare von Banden, die auch nicht spektral asymmetrisch sind. — C. I. Millner, Rugby: Zur Bemerkung von Gurney über Volumen- und Oberflächenabsorption wird gesagt, daß durchaus Absorption in der Oberfläche zur Emission im Volumen führen kann (Transport der absorbierten Energie durch Elektronen oder Excitonen). Die Angaben von Kröger über das Verhalten von Mangan in ZnCdS können nach unpublizierten Messungen bestätigt werden. Gisolf sagt, daß die Elektronen in kurzer Zeit ( $10^{-9}$  s) auf den

Boden des Leitfähigkeitsbandes fallen würden und daher die Breite von Emissionsbanden keine Schlüsse zuläßt. Man muß dann die Annahme machen, daß die in höheren Zuständen des Bandes laufenden Elektronen zeitweilig gebunden werden (an Zn-Atomen). So kann die Zeit bis zu einem unelastischen Zusammenstoß leicht um einen Faktor 1000 höher werden.

J. Ewles, Leeds: „Die Luminescenz anorganischer Festkörper.“

Folgende Punkte seien hervorgehoben: Es wird beobachtet, daß Stoffe im Zustand teilweise Zersetzung, wie  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ , Phosphorescenz zeigen. Die Gitterstörung soll die Ursache sein. Die Kathodoluminescenz von reinem CaO (Hilger) gibt scharfe Banden im langwelligen Ultravioletten. Ist ein Zusatz von nur  $10^{-6}$  Bi vorhanden, so erscheinen weitere Bandengruppen. Die beobachtete Differenz von  $508 \text{ cm}^{-1}$  wird mit der maximalen Schwingungsfrequenz von  $453 \text{ cm}^{-1}$  des reinen CaO-Gitters in Zusammenhang gebracht, für die Übergänge das Ca(I)-Atom verantwortlich gemacht. Ähnlich scharfe Banden sollen auch mit Lichterregung beobachtbar sein.

L. Levy und D. W. West, London: „Die differentielle Wirkung von Nickel, Eisen und Kobalt auf die Fluorescenz und Phosphorescenz gewisser Zinkphosphore bei Erregung mit Röntgenlicht“?

Es handelt sich hier um einen ausgesprochen kommerziellen Effekt. Die starke Fluorescenz des Zinksulfides konnte bisher für Röntgenzwecke nicht ausgenutzt werden, da das gleichzeitig vorhandene Nachleuchten sehr störend wirkte. Spuren der obigen Metalle,  $1:10^6$ , unterdrücken die Phosphorescenz weitgehend, ohne der Fluorescenz sehr zu schaden. Eine Deutung wird nicht versucht.

N. Riehl, Berlin: „Neue Ergebnisse an ZnS und anderen Leuchstoffen“<sup>8)</sup>.

Mit Kupfer aktiviertes ZnS gibt mit  $\alpha$ -Strahlen 80% Leuchtausbeute (bezogen auf die kinetische Energie der  $\alpha$ -Teilchen). Daraus folgt, daß die Atome des Grundgitters und nicht die Cu-Atome die Energie absorbieren. Dasselbe gilt für U. V.-Bestrahlung, denn die Lichtabsorption aller Zinksulfide hängt nur sehr wenig vom Zusatz ab, die Eigenabsorption ist maßgebend. Die im Gitter absorbierte Energie muß irgendwie den Cu-Atomen zugeleitet werden. Sie muß bei der gegebenen Cu-Konzentration im Mittel über 10 Gitterabstände gebracht werden. Strahlung kommt zur Übertragung nicht in Frage.

Eine Fluorescenz von  $10^{-8}$  s Dauer wird am ZnS gar nicht beobachtet. Man hat nur Nachleuchten. Ein Teil davon kann als „spontanes Nachleuchten“ unterschieden werden. Dies läßt sich nicht wie der Phosphorescenzanteil durch Temperatur beeinflussen oder „einfrieren“. Es läßt sich auch nicht wie die Phosphorescenz sättigen.

Nach Tiede können die Cu-Atome schon bei sehr tiefen Temperaturen ( $330^\circ$ ) im ZnS diffundieren. Sehr wahrscheinlich wandert das Kupfer durch die aneinandergrenzenden tetraedrischen Lücken des ZnS-Gitters und nicht durch Fehlstellen. Fremde Atome können nach diesem Gesichtspunkt nur wandern und eingebaut werden, wenn sie eine gewisse Größe nicht überschreiten. Für den ganzen Vorgang sollen weiter die Leuchstoffe mit Schichtengitter sprechen. Hier können besonders leicht Fremdatome ohne Störung untergebracht werden.

Aussprache: R. Hilsch, Göttingen: Zu den scharfen Banden, die von Ewles am CaO beobachtet und die dem Ca zugeschrieben werden, wird bemerkt, daß in Alkalihalogeniden auch scharfe Banden dann auftreten können, wenn Gase gelöst worden sind. — C. F. Goodeve, London: Die von Riehl geforderte Energieübertragung über weite Abstände kann auf keinen Fall durch Elektronen im Leitfähigkeitsband besorgt werden. In dem Cu-Atom ist kein Platz für die Aufnahme dieses Elektrons. Es bleibt nur ein Prozeß möglich, die Wanderung eines Excitons (Frenkel), d. h. der Anregungsenergie. Die Übertragung erfolgt dann durch einen Resonanzvorgang. Das angehobene Elektron eines Atoms fällt nach Weitergabe der Anregungsenergie wieder zurück, damit ein Elektron des Nachbaratoms angehoben wird, usf. — I. A. Kitchener, London: Der von Levy und West beschriebene Effekt kann bis jetzt noch nicht verstanden werden. Ein Phosphor enthält z. B.  $5 \cdot 10^{-5}$  Silber. Beim Zufügen von  $5 \cdot 10^{-7}$  Kobalt wird das Leuchten auf  $1/3$  herab-

<sup>5)</sup> Diese Ztschr. 50, 366 [1937].

<sup>6)</sup> Ebenda 50, 908 [1937].

<sup>7)</sup> Brit. Pat. 424195

<sup>8)</sup> L. c.

gesetzt. Dann löscht also ein Co-Atom 36 Ag-Atome aus. Am besten eignet sich noch zur Erklärung das von *Goodeve* benutzte Exciton. Das Co-Atom müßte die Energie bevorzugt in Wärme verwandeln können. — R. W. Gurney, Bristol: Es ist vielleicht nicht überraschend, daß die von *Riehl* geforderte Wanderung der von  $\alpha$ -Teilchen gelieferten Energie zu den Fremdatomen eintritt. Jedes  $\alpha$ -Teilchen löst bekanntlich einen großen Schwarm schneller Elektronen aus, für deren Lauf die Fremdatome Hindernisse bilden. Zum Vorgang der U. V.-Erregung wird auf *Seitz* verwiesen, der die Eigenabsorption als Erreger ablehnt. — P. Pringsheim, Brüssel: Wenn man auch bei Betrachtung der *Riehlschen* Ergebnisse den Momentanprozeß der Eigenabsorption zuordnet, so sollte man nicht dieselbe Deutung auf den Dauerprozeß ausdehnen. Hier hat man nach *Lenard* die erregende Absorption in den d-Banden, die durch den Zusatz hervorgerufen werden. — I. H. Gisolf, Eindhoven: Als Bestätigung für die *Riehlsche* Vorstellung wird folgender Versuch angesehen: Bildet man auf einer sehr dünnen Schicht eines ZnS-Phosphors ein U. V.-Spektrum ab, so sieht man nur in der Eigenabsorption ein Leuchten. Die langwellige Absorption ist wegen der kleinen Schichtdicke viel zu schwach. So sieht man, daß die Eigenabsorption das charakteristische Leuchten des Fremdatoms erzeugt. Wenn man ein U. V.-Spektrum auf einer dicken Schicht eines ZnS-Phosphors abbildet, so dauert das Nachleuchten im Gebiet der Eigenabsorption nur Sekunden. Auf der langwelligen Seite im schwachen Absorptionsgebiet dauert es viel länger. Das versteht man, weil die Abklingung eine Funktion der Energiedichte und damit der Absorption sein muß. — R. Frerichs, Berlin: Das Gebiet starker Absorption von ZnS-Zn gleicht dem des ZnS-Cu. In beiden Fällen liegt die Quantenausbeute um 1. Daher kann man keine schwache Absorption der Cu-Atome für das Leuchten verantwortlich machen. — A. Kutzelnigg, Homberg: Auch wir haben wie *Ewles* bei teilweiser Zersetzung eines Stoffes Leuchtfähigkeit untersucht. (Basisches Zinkcarbonat.) Weiter hat *Kreutz* die Änderung des Leuchtens von Calcit durch Hitzebehandlung beschrieben. — J. Ewles, Leeds: Für den Hinweis auf diese Arbeit bin ich dankbar. Die Arbeit von *Kreutz* wird hier kaum aufklärend sein können, da sein Calcit schon vor der Hitzebehandlung leuchtete und wahrscheinlich einen Fremdstoff enthielt. Zu der Bemerkung von *Hilsch* möchte ich erwiedern, daß ich die am CaO erhaltenen aufgelösten Banden nicht eingeschlossenen Gasen zuordnen möchte. Die meisten Versuche sind unter Kathodenstrahlanregung in gutem Vakuum ausgeführt. Nach solcher Hypothese wäre schwer der Einfluß von  $10^{-6}$  Bi zu verstehen. An SrO werden unter ähnlichen Bedingungen andere Banden erhalten. Die Übereinstimmung der Frequenzdifferenz mit der Gitterfrequenz wäre dann auch zu bemerkenswert.

R. Tomaschek, Dresden: „Über die Anwendung der Phosphoreszenz zur Erforschung der Struktur fester Körper und von Lösungen“<sup>9)</sup>.

Hier werden hauptsächlich die Europiumsalze zur Untersuchung der Einwirkung der Umgebung auf die Fluoreszenz der Ionen seltener Erden benutzt. Da man scharfe Spektren erhält, kann aus der Aufspaltung der Niveaus auf die Symmetrie des Kristallfeldes geschlossen werden. Bei niederer Symmetrie ist der Aufspaltungsfaktor besonders groß. Aus der Lage der Nulllinie kann auf die Bindungsenergie geschlossen werden. Untersucht werden z. B. die Strontium-Borat-Gläser mit Europiumgehalt. Im Gegensatz zum kristallinen Glas zeigt sich im glasigen Zustand ein diffuses Spektrum. Man kann das nach dem Vorschlag von *Zachariasen* über die Netzbildung in Gläsern verstehen. Das Spektrum soll einen eigenen neuen Typ für den Glaszustand darstellen, er kann nicht durch Superposition verschiedener verschobener Spektren gedeutet werden. In wässrigen Lösungen ist infolge der Hydratation noch eine recht symmetrische Umgebung vorhanden, die sich zeitlich ändert. Die Spektren des Samariumions in MgO hängen sehr, aber definiert von der Herstellungsart des MgO ab. Ein Unterschied im Röntgendiagramm wird dabei nicht festgestellt.

Die große Ähnlichkeit zwischen den Spektren der Lösungen und der festen Salze läßt schließen, daß eine Lösung schon eine gewisse kristalline Struktur hat.

H. G. Jenkins und J. N. Bowtell, Wembley: „Über das Verhalten der primären zur sekundären Lichtemission in Fluoreszenzröhren mit Neonentladung.“

Der Gang der Entwicklung in diesem technischen Anwendungsgebiet der Phosphore zur Herstellung von Leuchtrohren wird gebracht. Neuerdings wird aus verschiedenen Gründen die Entladung in Neon der in Hg vorgezogen.

<sup>9)</sup> Diese Ztschr. 51, 216 [1938].

Messungen über die Abhängigkeit der Ausbeute von Druck, Strombelastung und Röhrendurchmesser werden mitgeteilt.

Aussprache: R. Frerichs, Berlin: *Schön*<sup>10)</sup> hat durch Benutzung eines Vakuumspektrographen entschieden, daß die Neon-Resonanzlinien 763 und 74 Å die Anregung bewirken. — J. T. Randall, Birmingham: Die diffuse Fluoreszenz, die *Tomaschek* an Eu<sup>+++</sup> in Gläsern erhält, ist ganz verständlich. Die Eu-Ionen sind alle in etwas verschiedener Umgebung. Aus demselben Grunde werden ja auch die Röntgenspektren der Gläser diffus. Der Unterschied zwischen den Spektren der Gläser und Lösungen ist nicht grundsätzlich. Man hat in den Lösungen die bekannte abschirmende Wirkung der Hydratation. — A. Kutzelnigg, Homberg: Auch *Beutel* und *Kutzelnigg* haben beobachtet, daß die Fluoreszenz sehr von der Herstellungsart des Grundmaterials abhängt. Statt MgO (bei *Tomaschek*) wurde nach verschiedenen Methoden gleich rein hergestelltes ZnO benutzt.

### Teil III.

#### Chemiluminescenz.

M. G. Evans und M. Polanyi, Manchester: „Bemerkungen über die Lumineszenz von Natriumdampf in hochverdünnten Flammen.“

*Polanyi* und Mitarbeiter haben schon früher die Lumineszenz (D-Linien) untersucht, die eintritt, wenn aus einer Düse Chlor-dampf in einen Na-Dampf enthaltenden Raum einströmt. Diese Anordnung als hochverdünnte Flamme gibt eine sehr gute Lichtausbeute. Trotzdem sollte die „wahre“ Ausbeute noch besser als die Bruttoausbeute sein. Auf diese kann extrapoliert werden, wenn man folgenden Reaktionsverlauf (z. B. für Jod-dampf) zugrunde legt.

1.  $\text{Na} + \text{J}_2 = \text{NaJ} + \text{J}$
2.  $\text{J} + \text{Na}_2 = \text{NaJ}^* + \text{Na}$
3.  $\text{NaJ}^* + \text{Na} = \text{NaJ} + \text{Na} + h\nu$
4.  $\text{Na} + \text{J} = \text{NaJ}$  (als dunkle Wandreaktion)

Die wahre Ausbeute wird nicht erreicht, weil ein Teil der NaJ\*-Moleküle die Wand ohne Zusammenstoß mit Na-Atomen erreichen kann, und weil die Wandreaktion (Gl. 4) auftritt. Diese Verminderung der Lichtemission könnte durch höhere Konzentration zurückgehalten werden. Auch ist dann der nach Gl. 2 erforderliche Gehalt an Na<sub>2</sub>-Molekülen relativ größer. Durch Rechnung und Extrapolation kommt man so zu 40% wahrer Ausbeute. Es ist nun eine beachtliche Tatsache, daß die im NaJ\*-Molekül enthaltene Reaktionsenergie fast vollständig aus Schwingungsenergie besteht. Diese Energie wird zur Anregung des Na-Atoms benutzt. Diese Tatsache wird in dem Bericht hauptsächlich diskutiert. Für den Stoß des Na<sub>2</sub>-Moleküls mit einem Cl-Atom wird das Bild einer berechneten Potentialfläche angegeben. Der Stoß erfolgt dabei in Richtung der Molekülachse. In diesem einfachsten Fall kann daher keine Rotationsenergie auftreten. Das ist anders, wenn ein breitseitiger Stoß betrachtet wird, der quantitativ noch nicht behandelt ist. Es kommt wesentlich darauf an, ob Abstoßung vorhanden ist oder nicht. Es kann sein, daß nur ein Teil der Moleküle die Energieverteilung hat, die zur Anregung der Na-Atome nötig ist.

Aussprache: W. E. Garner, Bristol: Kann z. B. beim NaJ ein Teil der Moleküle die Schwingungsenergie als Ultrarotstrahlung abgeben? Man hat unter gewissen Bedingungen solche Emission in der Flamme von trockenem CO in O<sub>2</sub>. — P. Pringsheim, Brüssel: Widerspricht nicht die Umwandlung von Schwingungsenergie in Elektronenanregung dem Franck-Condon-Prinzip? — M. Polanyi, Manchester, erwidert u. a. auf die vorhergehenden Fragen. Es werden verschiedene Gründe angeführt, die gegen eine Ultrarot-emission sprechen, denen sich Garner anschließt. Sie wird nach dem Franck-Condon-Prinzip ausgeschlossen. Die von *Pringsheim* in Frage gestellte Umwandlung der Energie ist wohl bekannt bei der Auslösung angeregter Na-Atome durch inerte Gase. Eine Erklärung dafür weiß man bisher nicht.

R. Audubert, Paris: „Die Emission ultravioletter Strahlen durch chemische Reaktionen.“<sup>11)</sup>

Mit Hilfe sehr empfindlicher Lichtzähler läßt sich nachweisen, daß eine Reihe von Reaktionen, z. B. die Neutralisierung starker Säuren und die Oxydation von Kaliumoxalat durch Brom von sehr schwacher U.V.-Emission begleitet sind. Die Ausbeuten liegen in der Größenordnung  $10^{-15}$ . Sie sind etwa 10<sup>4</sup>-fach größer bei der thermischen Zersetzung der Alkali-

<sup>10)</sup> Diese Ztschr. 50, 282 [1937].

<sup>11)</sup> Vgl. ebenda 51, 153 [1938].

azide. Hier reichen sie hin, um ungefähr die Spektralgegend der Emission zu ermitteln (um 2000, 2800 und 2400 Å). Verschiedene mögliche Mechanismen werden angedeutet.

H. Kautsky, Leipzig: „Die Auslöschung der Lumineszenz durch Sauerstoff.“

Die zur Entscheidung stehenden Fragen heißen: Welcher Prozeß ruft die Auslöschung der Fluoreszenz durch Sauerstoff hervor? Ist dieser Prozeß mit der durch fluoreszierende Farbstoffe sensibilisierten Lichtoxydation verknüpft?

Zur Ausschaltung der Lösungseinflüsse werden geeignete Farbstoffe, wie Trypaflavin, Chlorophyll usw., an Körnern aus Silicagel adsorbiert. Man hat gute Fluoreszenz und ein einfrierbares Nachleuchten. Schon mit  $10^{-3}$  mm O<sub>2</sub>-Druck wird die Phosphoreszenz unterdrückt. Zur Auslöschung der Fluoreszenz sind größere Drucke nötig. Die Auslöschung soll direkt durch angeregte O<sub>2</sub>-Moleküle bewirkt werden. Versuche mit einem Acceptor für diese Sauerstoffmoleküle werden beschrieben. Dafür dient Malachitgrün, das durch O<sub>2</sub>-Aufnahme blaugrün werden kann. Der Farbstoffacceptor ist selbst wieder an Silicagel von größerer Korngröße adsorbiert. In dem Korngemisch findet bei Belichtung nach kurzer Zeit die Photooxydation des Acceptors statt. Diese sehr schönen Versuche werden zu dem Verhalten der Lösungen in Parallel gesetzt.

Aussprache: J. Weiss, Newcastle-upon-Tyne: Wie in der Bemerkung in Teil II wird der Annahme von angeregten O<sub>2</sub>-Molekülen nicht zugestimmt. Die Bildung von O<sub>2</sub>-Ionen, die in Lösung dem HO<sub>2</sub> entsprechen, erklärt auch hier die interessanten Experimente von Kautsky. - P. Pringsheim, Brüssel: Ich möchte doch vorschlagen, daß man bei dem komplizierten Verhalten der Lösungen die Deutung von Kautsky noch nicht zurückweisen sollte. Man sollte zunächst versuchen, mehr Klarheit zu gewinnen.

## **NEUE BUCHER**

**Atomphysik.** Von Prof. Dr. K. Bechert und Prof. Dr. Ch. Gerthsen. Bd. I: Allgemeine Grundlagen. 149 S., 52 Abb. Bd. II: Theorie des Atombaus. 174 S., 23 Abb. Sammlung Göschen Nr. 1009 und 1123. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1938. Preis pro Band geh. RM. 1,62.

Im ersten Band werden die allgemeinen Grundlagen behandelt, hauptsächlich werden die Ergebnisse aller der Versuche dargestellt, die über das Atom als Ganzes, über seine Bausteine und seine Struktur Auskunft gegeben haben (Atomgewicht, kinetische Gasttheorie, Elektronen, Kanalstrahlen, Periodisches System, natürliche Radioaktivität, Anregung durch Stöße), sowie besonders ausführlich die Experimente, die die Dualität (Wellen- und Korpuskelnatur) von Licht und Materie darstellen. Leider fehlt vor den einzelnen Abschnitten jeweils eine Darstellung des Leitgedankens, so daß die verschiedenen Paragraphen dem weniger Erfahrenen oft zusammenhanglos erscheinen werden. Die eigentliche Theorie wird im zweiten Band ausführlicher dargestellt. Ausgehend von den Unschärfebeziehungen wird über die Bohrsche Theorie und das Korrespondenzprinzip zur Darstellung der Wellenmechanik (zunächst ohne, dann mit Berücksichtigung des Spins) vorgeschritten. Dabei werden die wichtigsten Anwendungen besprochen und jeweils auf die Grenzen der Theorie hingewiesen. Den Schluß bildet ein kurzer Überblick über die wellenmechanische Behandlung der Moleküle, besonders ihrer Spektroskopie; viele Fragen, z. B. homöopolare Bindung, sind natürlich schon in den früheren Abschnitten ausführlich behandelt.

Diese Zweiteilung in Experiment und Theorie läßt verstehen, daß im ersten Band kein theoretischer Gesamtüberblick gegeben wird; das ist für den Physiker sicher kein Nachteil. Da nach dem mathematischen Niveau den ersten Band jeder Naturwissenschaftler verstehen kann, während im zweiten Band mehr vorausgesetzt wird als das beim Chemiker übliche, ist für den Chemiker und Naturwissenschaftler lediglich eine Tatsachsensammlung geboten, aber kein Überblick über die modernen Anschauungen der Atomphysik ermöglicht. Aber gerade der Chemiker wird sich weniger für die einzelnen Tatsachen interessieren als vielmehr für das durch die Gesamtheit der Beobachtungen geschaffene Atombild der Physik.

Das Werk wird durch eine sehr nützliche Zusammenstellung der neuesten Werte der Fundamentalkonstanten und ein ausführliches Gesamtregister, das jedem Band beigelegt ist, bereichert.

*L. Bewilogua.* [BB. 1.]

**Der feste Körper.** Vorträge an der Tagung der Physikalischen Gesellschaft Zürich anlässlich der Feier ihres 50jährigen Bestehens. Mit einem Vorwort von R. Sänger. 154 S., 30 Figuren. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1938. Kart. RM. 7.—.

In dem vorliegenden Heft finden sich folgende Beiträge: P. Niggli, Mineralogische Probleme der Kristallstruktur (S. 1—23); W. L. Bragg, Struktur der Legierungen (S. 24 bis 41); P. Debye, Die quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten (S. 42—54); A. Müller, Organische Kristalle mit Kettenmolekülen (S. 55—64); H. Mark, Über die Entstehung und Eigenschaften hochpolymerer Festkörper (S. 65—104); H. Staudinger, Über die Entwicklung der makromolekularen Chemie (S. 105—123); A. Sommerfeld, Über den metallischen Zustand, seine spez. Wärme und Leitfähigkeit (S. 124—130); M. von Laue, Kossel- und Kikuchi-Linien (S. 131—154).

Der ideale feste Körper kann als Kristall mit strenger Ordnung der atomaren Bausteine gedacht werden. In realen festen Körpern finden sich Ordnungsstörungen, die Ursache für wichtige und neuartige Sondereffekte sind; Fragen dieser Art sind besonders in den Beiträgen von P. Niggli und W. L. Bragg behandelt worden, während P. Debye gerade Ordnungsfragen in Phasen ohne strenges Ordnungsprinzip (Flüssigkeiten) behandelt. Besondere Bedeutung für den Chemiker haben die Beiträge von A. Müller, H. Mark und H. Staudinger über feste Körper, die aus großen organischen Molekülen aufgebaut sind. Entsprechend dem Vortragscharakter sind die einzelnen Beiträge besonders gut lesbar und daher auch zur Einführung in die hier behandelten Fragen der gegenwärtigen Forschung besonders zu empfehlen.

C. Wagner. [BB. 175.]

**Tautomerie und Mesomerie, Gleichgewicht und „Resonanz“.** Von Dr. phil. B. Eistert. 204 S., 2 Abb. Sammlung chemischer und chemisch-techn. Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. R. Pummerer. Neue Folge, Heft 40. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1938. Preis geh. RM. 14.—, für Abonnenten der Sammlung RM. 12,80.

Es ist die erstaunlichste Tatsache in der Entwicklung der organischen Chemie, daß eine so einfache Theorie wie Kekulé's Strukturlehre nun seit 80 Jahren die gesamte organische Chemie beherrscht und zur Erkenntnis und Synthese der kompliziertesten Naturstoffe geführt hat. Man hat nicht den Eindruck, daß diese Theorie in absehbarer Zeit veralten wird, da sie noch täglich ihre ungebrochene Lebenskraft beweist. Trotzdem wird jeder Einsichtige ihre Grenzen zugeben. Strukturformeln sind primitiv, wenn man sie mit den Vorstellungen vergleicht, welche die moderne Physik von einfachen Molekülen entwickelt hat. Es ist deshalb sehr begreiflich, daß man versucht hat, sie durch Anwendung der Elektronentheorie zu verfeinern. Solche Bestrebungen sind durch Arbeiten von Lewis, Langmuir, Ingold, Robinson u. A. angeregt worden. Man hat es dem deutschen chemischen Schrifttum zuweilen zum Vorwurf gemacht, daß es die Elektronenformeln der organischen Verbindungen zu wenig berücksichtige. Das neue Buch von Eistert, das ausdrücklich für Chemiker geschrieben ist, gibt nun jedem Organiker Gelegenheit, sich mit diesen Fragen ausführlich auseinanderzusetzen.

Man wird finden, daß sich manche Begriffe, wie Tautomerie und Mesomerie, mit den neuen Vorstellungen besser formulieren lassen als bisher, ferner erfährt z. B. der aromatische Zustand und die optische Aktivität von Sulfoxiden eine befriedigendere Beschreibung. Den experimentell arbeitenden Chemiker wird aber vor allem die Frage interessieren: Sagen die Elektronenformeln wirklich mehr aus als die „alten“ Strukturformeln, d. h. kann man mehr über das Verhalten einer Verbindung voraussagen, wenn man ihre Elektronenformel kennt?

Versucht man unter diesem Gesichtspunkt das dringendste Problem, nämlich das der Reaktionsgeschwindigkeit, mit Hilfe von Elektronenformeln zu lösen, so wird man leider eine große Enttäuschung erleben. Die neuen Formeln erweisen sich hier