

Zu 193,1° abs. Es wurde in einem CO<sub>2</sub>-Methanolbad gearbeitet, das Hilfsbad blieb ungefüllt. Benutzt wurde Meßverfahren 1.

Zu 225,4° abs. Für diese und die höheren Temperaturen benutzten wir Verfahren 3. Das äußere Kältebad bildete eine CO<sub>2</sub>-Methanalmischung; das Hilfsbad enthielt Dimethyläther unter 300 mm Hg Druck (229° abs.).

Zu 268,2° abs. Im Dewar-Gefäß war Propan; im Hilfsbad siedete Dimethyläther bei 1770 mm Hg nur 1° über der Kalorimetertemperatur. Ein höherer Druck ließ sich aus technischen Gründen nicht einstellen.

Zu 288,4° abs. Diese Messung erfolgte so nahe bei Zimmertemperatur, daß als äußeres Bad fließendes Leitungswasser diente. Im Hilfsbad befand sich Diäthyläther von 420 mm Druck (19°C).

Die Ergebnisse sind in der letzten Spalte von Tab. 3 zusammengefaßt und im oberen Teil von

<sup>12</sup> T. M. Powell u. W. F. Giaque, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2366 [1939].

<sup>13</sup> G. H. Hanson, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. **42**, 959 [1946]. In dieser Arbeit sind die Ergebnisse in Grad Fahrenheit und British thermal units pro Pfund Propylen angegeben. Die Fahrenheit-Grade wurden auf abs. Temperatur mit  $T = 0,5555 (F + 459,69)$  umgerechnet, die britischen Wärmeeinheiten auf cal/Mol durch Multiplikation mit 23,396.

<sup>14</sup> W. E. Vaughan u. N. R. Graves, Ind. Engng. Chem. **32**, 1252 [1940].

Abb. 2 eingetragen. Powell und Giaque<sup>12</sup> erhielten in guter Übereinstimmung mit unserem Ergebnis für die Verdampfungswärme des Propylens am normalen Siedepunkt von 225,41° abs  $4402 \pm 4$  cal/Mol.

Auf Abb. 2 ist auch gestrichelt der Verlauf der Verdampfungswärme nach G. H. Hanson<sup>13</sup> eingetragen, wie er sich aus den Messungen von Vaughan und Graves<sup>14</sup> für die koexistierenden Zustände von Gas-Flüssigkeit und der Dampfdruckkurve ergibt. Die Übereinstimmung ist besonders in der Nähe des normalen Siedepunkts recht befriedigend.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München im April 1937 begonnen und im Juli 1939 abgeschlossen. Der Firma Lindes Eismaschinen A.G., Höllriegelkreuth bei München, sind wir für die laufende Unterstützung unserer Versuche zu großem Dank verpflichtet. Sie lieferte kostenlos erhebliche Mengen flüssiger Luft und gewährte dem einen von uns (Konertzt) ein Stipendium, durch das die Arbeit ermöglicht wurde. Hrn. Prof. F. Rossini vom National Bureau of Standards in Washington danken wir vielmals für Literaturnachweise von während des Krieges erschienenen amerikanischen Arbeiten.

## Zur Phosphoreszenz organischer Substanzen

Von HERMANN SCHÜLER, ADALBERT WOELDIKE und LIESELOTTE REINEBECK

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 124—130 [1949]; eingegangen am 9. September 1948)

G. N. Lewis und M. Kasha haben eine Deutung des Phosphoreszenzleuchtens organischer Substanzen gegeben. Sie vertreten die Auffassung, daß das Goldsteinsche „Vorspektrum“ auf einen Triplettzustand des Gesamtmoleküls zurückzuführen ist, während das sog. „Hauptspektrum“ Ionen des Gesamtmoleküls zugeschrieben wird.

In dieser Arbeit wird bei einigen Benzolderivaten die schon früher erwähnte auffallende Ähnlichkeit zwischen dem Phosphoreszenzleuchten und einem bestimmten Emissionsleuchten in der Glimmentladung eingehend beschrieben. Dieses Emissionsleuchten entsteht durch Zerfall angeregter Moleküle, bei denen eines der Molekülbruchstücke angeregt zurückbleibt und leuchtet. Damit werden bei diesen Substanzen die Erscheinungen der Phosphoreszenz in der festen Phase mit Prozessen an isolierten Molekülen in der Gasphase in Verbindung gebracht und auf das Leuchten von *Molekülbruchstücken* (freie Radikale) zurückgeführt.

**O**bwohl sich seit mehr als 50 Jahren experimentelle Untersuchungen mit dem Problem des Phosphoreszenzleuchtens organischer Substanzen befaßt haben, ist es bisher nicht gelungen, eine geschlossene Deutung zu geben, die allen Befun-

<sup>1</sup> G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 [1944]; ebenda **67**, 994 [1945].

den gerecht wird. In den letzten Jahren haben G. N. Lewis und M. Kasha<sup>1</sup> in eingehender Arbeit den Versuch unternommen, das Phosphoreszenzphänomen durch die Annahme von Triplett-Termen zu erklären. Umfangreiches Beobachtungsmaterial wird als Stütze der Hypothese angeführt.

Es soll nun gezeigt werden, daß man auf Grund neuer experimenteller Beobachtungen, die mit Hilfe der Elektronenstoß-Anregung in der Glimmentladung<sup>2</sup> gewonnen wurden, andere Hinweise für den Mechanismus der Phosphoreszenz organischer Substanzen erhält. Dies wird zunächst nur bei einigen einfachen Benzolderivaten gezeigt, so daß noch die Frage offen bleibt, ob die im folgenden beschriebene Anschauung nur auf einen Teil der Phosphoreszenz beschränkt ist, oder ob sie allgemeine Gültigkeit besitzt.

Die Schwierigkeit, in die eigentlichen molekular-physikalischen Vorgänge des Phosphoreszenzphänomens einzudringen, besteht wohl darin, daß die Einflüsse der Nachbarkräfte der festen Phase zunächst nicht abzuschätzen sind. Diese werden die ursprüngliche Erscheinung verwischen und dadurch die Deutung erschweren. So ist ja bekannt<sup>3</sup>, daß Änderungen in den Spektren auftreten, je nachdem, ob man die Phosphoreszenz von reinen Substanzen oder von Lösungen in Alkohol oder ähnlichen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen untersucht. Um die Einflüsse der Nachbarkräfte beurteilen zu können, ist es notwendig, physikalische Erscheinungen an isolierten Molekülen (Gasphase) zu suchen, die mit der Phosphoreszenz (feste Phase) so auffallende Ähnlichkeit zeigen, daß innere Zusammenhänge angenommen werden müssen.

In der Tat konnte nun bei der Untersuchung der Emissionsspektren in der Glimmentladung (bei Elektronenstoß-Anregung) ein Effekt beobachtet werden, der eine solche Parallele mit dem Phosphoreszenzleuchten erkennen läßt<sup>4,5</sup>.

<sup>2</sup> H. Schüler u. A. Woeldike, *Physik. Z.* **42**, 390 [1941]; vgl. auch Anm. 4 u. 5.

<sup>3</sup> A. Kronenberger, *Z. Physik* **63**, 494 [1930].

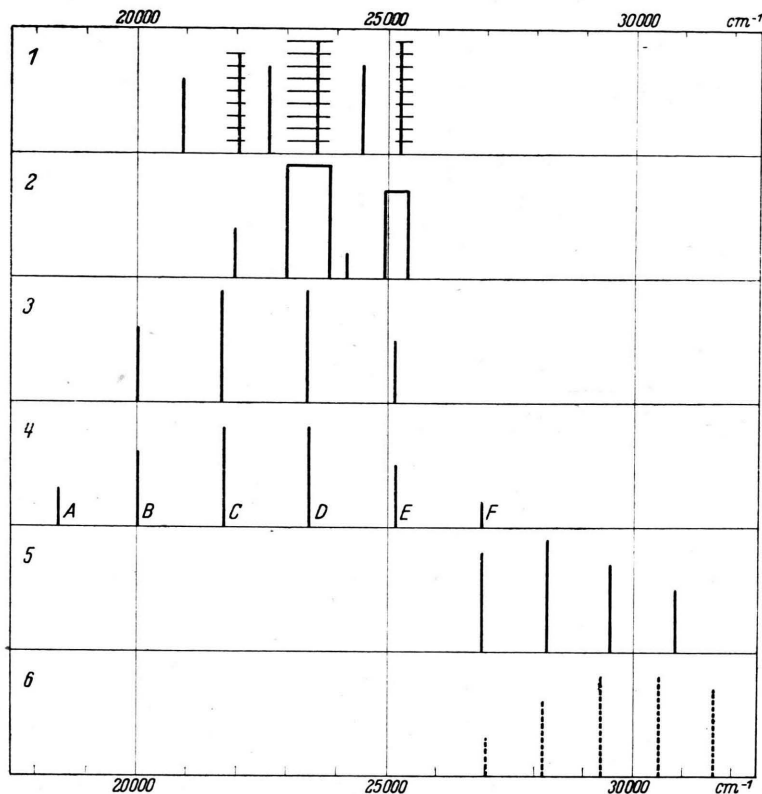
<sup>4</sup> H. Schüler u. A. Woeldike, *Physik. Z.* **43**, 17 [1942].

<sup>5</sup> H. Schüler u. A. Woeldike, *Z. Naturforsch.* **1**, 214 [1946].

\* Abb. 2, 3, 5 u. 7 s. Tafel S. 128 a, b.

## 1. Das „blaue“ Spektrum

In der Glimmentladung tritt bei einer Reihe von Monoderivaten des Benzols mit den Substituenten  $-\text{CH}_3$  (Toluol),  $-\text{C}_2\text{H}_5$  (Äthylbenzol),  $-\text{C}_3\text{H}_7$  (Propylbenzol in *n*- und *iso*-Stellung),



1 Phosphoreszenz in 0,05-n. Alkohollösung bei 90° K, nach A. Kronenberger<sup>3</sup>

2 Phosphoreszenz in EPA bei 90° K, nach Lewis und Kasha<sup>1</sup>

3 Tesla-Luminiszenz nach McVicker und Mitarbb.<sup>7</sup>

4 Emissionsleuchten bei Elektronenstoß-Anregung nach Schüler und Woeldike<sup>4</sup>

5 Absorption in Dampfphase nach Almasy<sup>11</sup>

6 Absorption in Hexanlösung nach Ségal<sup>8</sup>

Abb. 1. Benzaldehyd. Durch die Höhe der einzelnen Linien wird ein ungefähres Maß für die Intensität gegeben. Ein Vergleich der Intensitäten ist aber nur innerhalb eines Spektrums möglich. Dasselbe gilt für die Abb. 4, 6 u. 8.

$-\text{CHO}$  (Benzaldehyd),  $-\text{COOH}$  (Benzoesäure),  $-\text{CH}_2\text{OH}$  (Benzylalkohol),  $-(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$  (Phenyläthylchlorid),  $-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  (Phenylpropylchlorid) außer den art eigenen Spektren ein allen Substanzen *gemeinsames*, identisches Spektrum (das „blaue“ Spektrum) auf (vgl. Abb. 3, b, c, d). \* Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß dieser Befund nicht durch eine gemeinsame Verunreinigung vorgetäuscht sein kann. In den erwähnten

Arbeiten haben zwei der Verf. eingehend dargestellt, daß es sich hier um das Leuchten des allen Substanzen gemeinsamen Bruchstückes, des Phenylrestes ( $C_6H_5$ ), handelt. Aus den experimentellen Entladungsbedingungen muß geschlossen werden, daß ein Zerfall des Moleküls im angeregten Zustand vorliegt, bei dem der Phenylrest angeregt zurückbleibt. Das einzige, worin sich die erwähnten Monoderivate in bezug auf dieses identische Spektrum voneinander unterscheiden, ist seine Intensität.

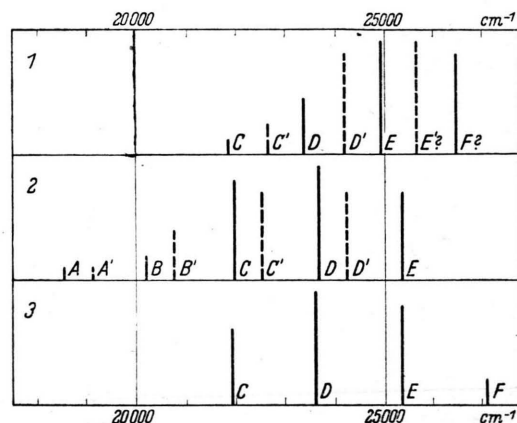
Dieses „blaue“ Spektrum findet sich nun in bezug auf Lage und Charakter in der Phosphoreszenz als sog. „Vorspektrum“ (Goldstein<sup>6</sup>) wieder. Als Beispiel für die eindrucksvolle Übereinstimmung sei zunächst der Benzaldehyd (s. Abb. 1) angeführt, und zwar sowohl als Phosphoreszenz (in Alkohol<sup>3</sup> und in EPA<sup>1, 6a</sup>), als auch als Emission in der Gasphase (in Tesla-Luminiszenz<sup>7</sup> und Elektronenstoß-Anregung in der Glimmentladung<sup>4</sup>).

In Abb. 2 ist dieses „blaue“ Spektrum der Emission wiedergegeben\*. Die Differenzen zwischen den einzelnen Hauptbanden sind  $\Delta\nu = 1743, 1731, 1704, 1692, 1610\text{ cm}^{-1}$ . (Als Substanz wurde hier Isopropylbenzol benutzt.) Die Bandenkante F der Abb. 1 [4] ist in Abb. 2 nicht enthalten, weil hier der Glasspektrograph die Aufnahme im nahen Ultraviolett erschwerte. Die Gruppe F ist aber bei den Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen immer festgestellt worden.

Dieses „blaue“ Spektrum mit seinen typischen Bandengruppen ist in der Gasphase der Emission für alle erwähnten Monoderivate *identisch*, während beim „Vorspektrum“ von Goldstein (in der Phosphoreszenz) immer die *Ähnlichkeit* der Spektren untereinander betont wird. Es ist verständlich, daß die isolierten Moleküle im Gasraum das gleiche Spektrum zeigen, und daß in der festen Phase der Phosphoreszenz infolge der Störungen durch Nachbarmoleküle die Spektren voneinander abweichen.

Eine Erweiterung dieses Zerfallsprozesses tritt nun ein, wenn man zu Diderivaten des Benzols übergeht. Das *p*-Xylol ( $CH_3-C_6H_4-CH_3$ ) zeigt auch ein „blaues“ Zerfallsspektrum mit dem typischen Bandencharakter, das aber gegenüber dem

der Monoderivate etwas verschoben ist. Eine Verschiebung sollte man auch erwarten, denn hier leuchtet nicht der Phenylrest ( $C_6H_5$ ), sondern das Bruchstück  $CH_3-C_6H_4$ . Die Ähnlichkeit mit dem „blauen“ Spektrum der Monoderivate läßt der Vergleich der Spektren d und e der Abb. 3 erkennen. Den Beweis, daß hier auch ein Zerfallsspektrum vorliegt, bildet der Befund am *p*-Toluyaldehyd ( $CH_3-C_6H_4-CHO$ ), wo nach Abtrennung der CHO-Gruppe das gleiche Molekülbruchstück angeregt zurückbleibt und ein dem *p*-Xylol



- 1 Phosphoreszenz in Alkohollösung  $\sim 1:3000$  bei  $90^\circ\text{K}$  nach A. Kronenberger<sup>3</sup>
- 2 Phosphoreszenz bei  $90^\circ\text{K}$  nach A. Kronenberger<sup>3</sup>
- 3 Emissionsleuchten bei Elektronenstoß-Anregung nach Schüler und Woel'dike<sup>4</sup>

Abb. 4. *p*-Xylol. Durch die Höhe der einzelnen Linien wird ein ungefähres Maß für die Intensität gegeben. Ein Vergleich der Intensitäten ist aber nur *innerhalb* eines Spektrums möglich. In 3 (Emissionsleuchten) sind die Banden A und B nicht eingetragen, da die Platte nur im Violett empfindlich war; sie sind aber visuell beobachtet worden.

identisches Spektrum liefert. In der Abb. 4 ist nun für *p*-Xylol der Vergleich mit den Phosphoreszenzbefunden durchgeführt. Auch hier fällt die Übereinstimmung mit dem Phosphoreszenzleuchten auf. In Abb. 4 ist dieselbe Bezeichnung der Bandengruppen angegeben, wie bei Kronenberger<sup>3</sup>.

Einen weiteren Einblick in die Vorgänge des Zerfalls geben nun Beobachtungen am Acetophenon ( $C_6H_5-CO-CH_3$ ) und Benzophenon ( $C_6H_5-CO-C_6H_5$ ). Beide Substanzen zeigen

<sup>7</sup> W. H. McVicker, J. K. Marsh u. A. W. Stewart, J. chem. Soc. [London] **123**, 2147 [1923]; **125**, 1743 [1924].

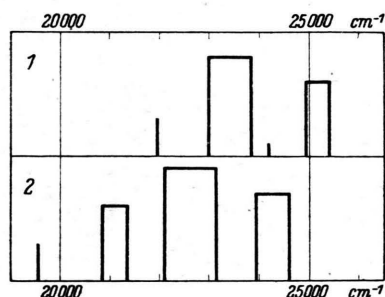
<sup>8</sup> J. Ségal, Thèse Paris, 1933.

\* Die Abb. 2, 3 und 7 sind der früheren Arbeit über Zerfallsspektren<sup>4</sup> entnommen.

<sup>6</sup> E. Goldstein, Physik. Z. **11**, 430 [1910]; **12**, 614 [1911]; **13**, 577 [1912].

<sup>6a</sup> EPA bedeutet: 5 Vol.-Einheiten Äther + 5 Vol.-Einheiten Isopentan + 2 Vol.-Einheiten Äthylalkohol.

ein im Rahmen der Meßgenauigkeit identisches Spektrum, das im gleichen Spektralbereich liegt wie das „blaue“ Spektrum der Monoderivate. Die äußeren Merkmale dieses Spektrums (Abb. 5) sind vier sehr diffuse, breite Banden, deren Schwerpunkte auch ähnliche Abstände haben wie das „blaue“ Spektrum der Monoderivate.\*\* Die Differenzen sind hier  $\Delta\nu = 1639, 1605, 1665 \text{ cm}^{-1}$ . (Die Maxima sind wegen ihrer großen Breite nicht leicht festzulegen. Eindrucksvoller ist die Übereinstimmung mit dem „blauen“ Spektrum der Monoderivate, wenn man durch Aufeinanderlegen der entsprechenden Platten die Banden vergleicht.) Die Differenzierung dieses Spektrums gegenüber



1 Benzaldehyd, Phosphoreszenz in EPA bei 900 K nach Lewis und Kasha<sup>1</sup>

2 Benzophenon, Phosphoreszenz in EPA bei 900 K nach Lewis und Kasha<sup>1</sup>

Abb. 6. Phosphoreszenz. Durch die Höhe der einzelnen Linien wird ein ungefähres Maß für die Intensität gegeben. Ein Vergleich der Intensitäten ist aber nur innerhalb eines Spektrums möglich.

den Monoderivaten einerseits und die Identität (innerhalb der Meßgenauigkeit) für Acetophenon und Benzophenon andererseits legen den Schluß nahe, daß es sich hier um einen Zerfall handelt, bei dem das Bruckstück  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO}$  angeregt zurückbleibt.

Dieser Befund deutet darauf hin, daß der Zerfallsprozeß nicht in jedem Fall zu einer Abtrennung des Gesamtsubstituenten vom Ringe führt; denn beim Acetophenon wird die  $\text{CH}_3$ -Gruppe entfernt und nicht der gesamte Substituent  $\text{CO—CH}_3$ . Man wird sich daher bei komplizierteren Molekülen erst davon überzeugen müssen, an welcher Stelle des Moleküls der Bruch erfolgt.

Was nun die Phosphoreszenz von Acetophenon und Benzophenon anbetrifft, so ist nach den Angaben von Lewis und Kasha<sup>1</sup> (1944; s. Platte I,

\*\* Die Aufnahme ist einer früheren Arbeit<sup>2</sup> entnommen, wo sie in anderem Zusammenhang diskutiert wurde.

11 und 12) ein unmittelbarer Vergleich zwischen Benzophenon und Benzaldehyd möglich. In Abb. 6 sind diese Angaben noch einmal schematisch dargestellt. Beide Phosphoreszenzspektren liegen im gleichen Spektralbereich und bestehen aus den typischen, etwa äquidistanten Bandengruppen, die nur etwas gegeneinander verschoben sind. Bei beiden treten Differenzen von der Größenordnung von  $1600 \text{ cm}^{-1}$  auf. Der Vergleich zwischen dem Phosphoreszenzleuchten und der Emission bei Elektronenstoß-Anregung von Benzophenon legt auch hier nahe, daß die gleiche physikalische Erscheinung beide Befunde bedingt.

## 2. Das „grüne“ Spektrum

Bei der Phosphoreszenz verschwindet nun im allgemeinen bei längerer Bestrahlung das „Vorspektrum“ (blaues Spektrum), und es tritt ein neues Spektrum, das sog. „Hauptspektrum“ auf, das einen ganz anderen Charakter hat. Es besteht aus schmalen, kannelierten Banden, deren violetes Ende schärfer abschneidet. Ein Spektrum mit dem gleichen Charakter wird nun auch bei den Untersuchungen in der Glimmentladung gefunden. Es wird beobachtet bei Monoderivaten des Benzols mit den Substituenten  $\text{—CH}_3$ ,  $\text{—C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{—C}_3\text{H}_7$  (*n*-Stellung),  $\text{—CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{—(CH}_2)_2\text{Cl}$ ,  $\text{—(CH}_2)_3\text{Cl}$ . Auch dieses Spektrum, das wegen seiner Lage als „grünes“ Spektrum bezeichnet wird, ist für alle diese Monoderivate identisch<sup>4</sup>. Das „grüne“ Spektrum ist am Beispiel des Toluols in Abb. 7a wiedergegeben. Ferner ist in Abb. 3 a—c die Übereinstimmung dieser Spektren bei Toluol, Äthylbenzol und *n*-Propylbenzol zu erkennen. (In Abb. 3 sind Aufnahmen mit etwas kleinerer Dispersion als in Abb. 7 wiedergegeben.) Bei diesen Substanzen muß also noch mit einem zweiten Zerfallsspektrum gerechnet werden. Über eine mögliche Deutung wird noch weiter unten zu sprechen sein.

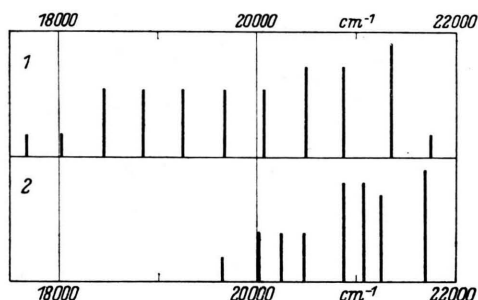
Ein Vergleich dieses „grünen“ Zerfallsspektrums bei den Monoderivaten mit den „Hauptspektren“ der Phosphoreszenz kann nicht durchgeführt werden, weil hier genauere Angaben für die Phosphoreszenz fehlen.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei den Xylenen. Auch hier wird außer dem „blauen“ noch ein „grünes“ Zerfallsspektrum in Emission beobachtet, und zwar sind, wie zu erwarten, je nach der Stellung der beiden Substituenten zueinander (*p*-, *m*- und *o*-Stellung) auch in der Glimment-



ladung (in der Gasphase) die Spektren gegeneinander verschoben<sup>4</sup> (s. Abb. 7 b, c, d).

Ein Vergleich dieses *p*-Xylol-Spektrums mit dem entsprechenden „Hauptspektrum“ der Phosphoreszenz ist in Abb. 8 durchgeführt. Der Vergleich ist schwieriger als beim „blauen“ Spektrum, denn das „grüne“ besitzt keine so ausgeprägte Struktur. Wesentlich ist zunächst, daß bei beiden Beobachtungsmethoden die beiden Spektren im gleichen Gebiet liegen und daß in beiden Fällen die violette Seite Kantencharakter hat (in Abb. 8 sind wieder nur die Hauptintensitäten eingetragen).



1 Phosphoreszenz „Hauptspektrum“ nach Tomaschek<sup>9</sup> und Fischer<sup>10</sup>  
2 Emissionsleuchten bei Elektronenstoß-Anregung nach Schüler und Woeldike<sup>4</sup>

Abb. 8. *p*-Xylol. Durch die Höhe der einzelnen Linien wird ein ungefähres Maß für die Intensität gegeben. Ein Vergleich der Intensitäten ist aber nur innerhalb eines Spektrums möglich.

### 3. Über das verschiedene Auftreten von „Grün“ und „Blau“

Wie schon erwähnt, unterscheidet man in der Phosphoreszenz im allgemeinen das „Vorspektrum“ (blau) und das „Hauptspektrum“ (grün) dadurch, daß das erstere unmittelbar nach Beginn der Bestrahlung erscheint, bei längerer Einwirkung der anregenden Strahlung aber dem „Hauptspektrum“ Platz macht. Die Eigenschaft, das „Hauptspektrum“ zu emittieren, geht nach Unterbrechung der Bestrahlung mehr oder weniger schnell verloren, und das „Vorspektrum“ tritt wieder in Erscheinung. Die beiden Spektren stehen also miteinander in irgendeinem Zusammenhang.

Auch in der Gasphase sind solche Zusammenhänge bei dem Auftreten der „grünen“ und

„blauen“ Zerfallsspektren zu beobachten. So konnte z. B. am *n*-Propylbenzol gezeigt werden<sup>4</sup>, daß bei geringem Druck das „grüne“, bei höherem Dampfdruck der Substanz aber das „blaue“ Spektrum erscheint, und zwar konnte durch Druckänderung das Auftreten der Spektren beliebig variiert werden. (Abb. 3 zeigt bei den Spektren b und c einen mittleren Druck, bei dem beide Arten von Spektren zu erkennen sind.) Was in der Phosphoreszenz durch längere Bestrahlungsdauer bzw. Unterbrechung der anregenden Strahlung erreicht wird, nämlich die Umwandlung der beiden Arten von Spektren, wird in der Glimmentladung durch Änderung des Druckes ermöglicht.

Eine weitere Parallele hierzu bildet der Befund am Benzaldehyd. In der Phosphoreszenz ist bekannt, daß beim Benzaldehyd auch bei längerer Bestrahlung das „blaue Vorspektrum“ nicht verschwindet. Es existiert kein weiteres Spektrum. — In der Glimmentladung konnte auch bisher neben dem besonders intensiven „blauen“ Spektrum kein „grünes“ Spektrum festgestellt werden.

### 4. Absorptions-Zerfall

Die Befunde am Benzaldehyd weisen noch in eine andere Richtung. Wenn man die Absorption des Benzaldehyddampfes untersucht, dann beobachtet man eine recht schwache Bandenabsorption, die bei  $\lambda$  3713 Å beginnt und nach violett verläuft<sup>11</sup>. Die erste genannte Bandengruppe liegt an der gleichen Stelle wie die F-Bande des „blauen“ Zerfallsspektrums in Emission (s. Abb. 1 [4] und [5]). Durch besondere Versuche ist festgestellt worden, daß auch Einzelheiten in der Umgebung dieser Bande in Emission und Absorption in der Gasphase übereinstimmen. Die Menge dieser Zerfallsprodukte bei Absorption im Dampf liegt in der Größenordnung von 1% und weniger, je nachdem, welchen Wert des Absorptionskoeffizienten (1000 oder höher) man für einen solchen Übergang ansetzt.

Auch in der Absorption in Lösungen scheinen die Molekülbruchstücke  $C_6H_5$  zu existieren, denn die dort beobachteten Maxima<sup>8,11</sup> zeigen, wie Abb. 1 [5] und [6] erkennen läßt, einen der Absorption in der Gasphase entsprechenden Verlauf. Die Absorptionsmaxima, die sehr schwach herauskom-

<sup>9</sup> P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, Hb. d. Experimentalphysik, Bd. 23, Akad. Verlagsges., Leipzig 1928.

<sup>10</sup> O. Fischer, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 6, 305 [1908].

<sup>11</sup> F. Almasy, J. Chim. physique 30, 528 [1933].

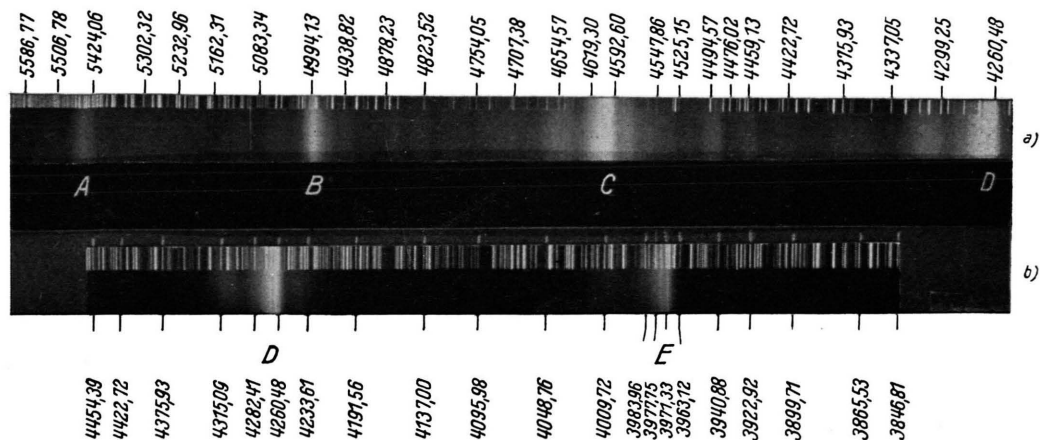


Abb. 2. „Blaues“ Spektrum der Monoderivate des Benzols (Aufnahme einer Entladung mit Isopropylbenzol). Dreiprismenapparat Zeiß-Försterling, Kamera  $f = 84$  cm, Belichtungszeit:  $a = 90$  Min.,  $b = 120$  Min., Vergleichsspektrum: Eisenbogen. Die in der Abb. angegebenen Zahlen sind Wellenlängenangaben des Eisen-Vergleichsspektrums.

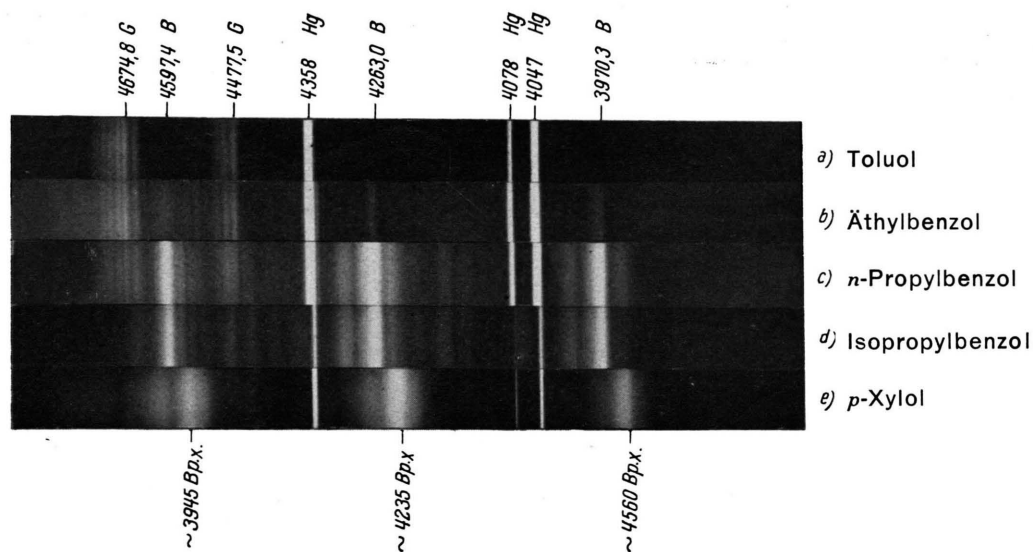


Abb. 3. „Blaues“ und „grünes“ Zerfallsspektrum. Die Aufnahmen sind mit einem mittleren Hilger-Quarzspektrographen auf einer UV-Platte (daher keine Schwärzung im Grünen) aufgenommen und in 4,9-facher Vergr. wiedergegeben. Vergleichsspektrum: Hg-Bogen.

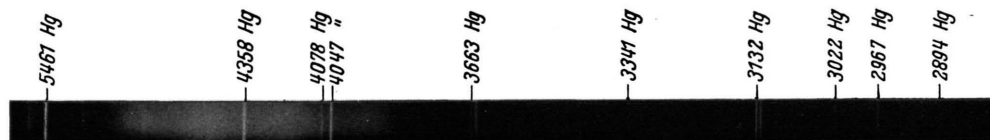
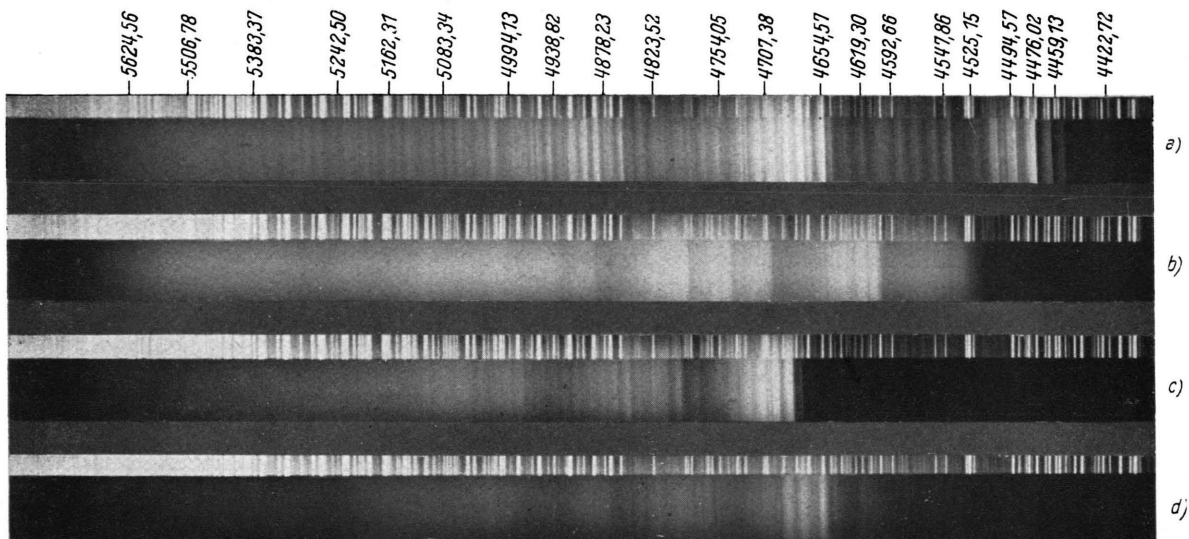


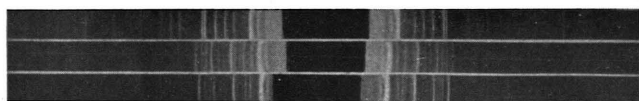
Abb. 5. Emissionsspektrum des Acetophenons mit Hg-Spektrum als Vergleich.



a) Toluol, 6 mA, 180 min    b) *p*-Xylol, 6 mA, 50 min    c) *o*-Xylol, 6 mA, 90 min    d) *m*-Xylol, 6 mA, 150 min

Abb. 7. „Grüne“ Zerfallsspektren. Die Spektren sind mit dem Dreiprismenspektrographen Zeiß-Försterling, Kamera  $f = 27$  cm, aufgenommen und in 6-facher Vergrößerung wiedergegeben. Als Vergleichsspektrum ist das Eisenspektrum mitaufgenommen worden.  $H_2$  als Trärgas. Die in der Abb. angegebenen Zahlen sind Wellenlängenangaben des Eisen-Vergleichsspektrums.

*H. Kallweit, Mischkristalle des Systems  $CaCO_3$ - $SrCO_3$  mit der Emaniermethode untersucht (S. 140)*



1a

b

c

Abb. 1. a:  $CaCO_3$  hexagonal (Calcit); b:  $CaCO_3$  rhombisch (Aragonit); c:  $SrCO_3$  rhombisch (Strontianit).



2a

b

Abb. 2. a:  $(Ca, Sr) CO_3$  70/30 Mol-%, rhombisch gefällt; b: 2a auf  $650^\circ$  vorerhitzt: hexagonal.



3a

b

c

Abb. 3. a:  $(Ca, Sr) CO_3$  30/70 Mol-% rhombisch gefällt; b: 3a auf  $900^\circ$  erhitzt: hexagonal; c: 3a auf  $900^\circ$ , dann auf  $600^\circ$  erhitzt: wieder rhombisch.



4a

b

c

Abb. 4.  $(Ca, Sr) CO_3$  30/70 Mol-%. a: das Oxalat; b: im Vakuum bei  $590^\circ$  zu Carbonat zersetzt: hexagonal; c: 4a an Luft bei  $560^\circ$  in Carbonat umgewandelt: rhombisch.

men, können noch von einem Kontinuum überlagert sein, so daß die dort angegebenen Werte von Absorptionskoeffizienten von 9–13 (Ségal) bzw. 14–30 (Almasy), beide in Hexan-Lösung, vielleicht noch zu hoch sind; aber bereits diese Werte sprechen für eine geringe Menge von Molekülbruchstücken in der Lösung.

Auch bei *p*-Toluyaldehyd erscheint in der Gasphase eine schwache Bandenabsorption, deren langwelligste Bande wieder genau mit der kürzwelligsten Bande des Zerfallsspektrums der Emission zusammenfällt.

Diese Übereinstimmung zwischen der Absorption und den Zerfallsspektren der Emission wurde bisher nur bei diesen beiden Aldehyden festgestellt.

Der Zusammenhang zwischen den erwähnten Zerfallsprozessen in der Absorption und den Befunden der Emission ist hier nur vollständigkeitshalber angedeutet; er soll später an anderer Stelle eingehender diskutiert werden. Auf jeden Fall handelt es sich hier nicht um eine thermische Zerfallerscheinung, sondern um einen Zerfall unter Einwirkung von Licht.

### 5. Diskussion

In der vorliegenden Darstellung sind Unterlagen dafür gegeben worden, daß zwischen den Erscheinungen der Phosphoreszenz in der festen Phase und den Befunden der Emission in der Glimmentladung in der Gasphase auffallende Übereinstimmungen bestehen. Es ist gezeigt worden, daß 1. das „Vorspektrum“ dem „blauen“ Zerfallsleuchten, 2. das „Hauptspektrum“ dem „grünen“ Zerfallsleuchten entspricht, und daß man 3. die in der Phosphoreszenz mögliche Umwandlung der beiden Arten von Spektren ineinander in der Druckumwandlung bei der Emission ebenfalls wieder findet. Die Formulierung des Begriffes der „Zerfallsspektren“ ist schon früher<sup>4,5</sup> erfolgt auf Grund identischer Spektren, die bei einer Reihe von Substanzen auftreten. Damit ist den Phosphoreszenzphänomenen — zunächst bei den besprochenen Substanzen — eine andere Deutung gegeben worden, als es bei Lewis und Kasha<sup>1</sup> geschehen ist. Während diese Autoren in den sog. „Vorspektren“ (mit den charakteristischen Bandengruppen) Triplett-Singulett-Übergänge des Gesamtmoleküls sehen und die „Hauptspektren“ als Ionenspektren der Gesamtmoleküle deuten, werden hier beide Arten von Spektren Molekülbruchstücken zugeschrieben. Die von Lewis

und Kasha hinzugenommene Tatsache des Auftretens von Paramagnetismus gleichzeitig mit dem Erscheinen der „Vorspektren“, deren Ursache sie im Triplett-Term sehen, verursacht bei der vorliegenden Deutung auch keine Schwierigkeiten. Hier läßt sich der Paramagnetismus auf das Elektron zurückführen, das bei der Abtrennung des Substituenten als unpaariges Außenelektron am Ring zurückbleibt.

Der Vorteil der vorliegenden Beweisführung scheint darin zu liegen, daß man auf Erscheinungen an isolierten Molekülen in der Gasphase zurückgreifen kann, bei denen keine Störungen durch die Nachbarkräfte vorhanden sind. Die hier gegebene Deutung gibt darüber hinaus die Möglichkeit, einen Einblick zu gewinnen in die Wirkung von Nachbarmolekülen in der festen Phase.

Nachdem man nun das „blaue“ sowie das „grüne“ Spektrum und damit die „Vor-“ und „Hauptspektren“ der Phosphoreszenz als Leuchten von Molekülbruchstücken gedeutet hat, erhebt sich jetzt die Frage nach der Ursache des Auftretens zweier verschiedener Zerfallsspektren bei ein und demselben Molekülbruchstück. Die Beantwortung dieser Frage ist schwierig, weil man bei vielatomigen Molekülen nicht wie bei zweiatomigen aus der Bandenanalyse eindeutig den Träger des Spektrums ermitteln kann. Man kann lediglich aus der Lage des Spektrums und dem Schwingungscharakter durch Vergleich mit dem Verhalten ähnlicher Moleküle Anhaltspunkte dafür gewinnen. Diese werden stets nur als Hinweise für eine mögliche Deutung zu gelten haben. So mögen auch die im folgenden gegebenen Betrachtungen aufgefaßt und zur Diskussion gestellt werden.

Über das Molekülbruchstück ( $C_6H_5$ ), das das „blaue“ Zerfallsleuchten der Monoderivate liefert, kann man auf Grund des mitgeteilten Beobachtungsmaterials am Benzaldehyd das in Abb. 9 gegebene Termschema aufstellen. Dieses Termschema ist deswegen so einfach, weil — wie die Aufnahmen zeigen — nur die eine Schwingung von  $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  (Emission) bzw.  $1300\text{ cm}^{-1}$  (Absorption) das Spektrum beherrscht. Das Aussehen dieses Spektrums unterscheidet sich grundsätzlich von dem Spektrum des Benzols und seiner Derivate, wenn eines der  $6\pi$ -Elektronen des Ringes angeregt wird. Es scheint daher unwahrscheinlich, daß beim „blauen“ Spektrum eine Anregung eines der  $6\pi$ -Elektronen des Phenyl-

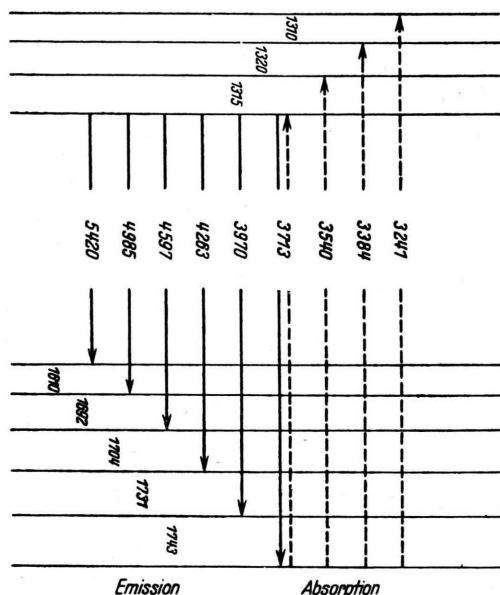
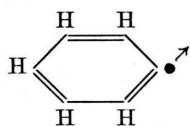


Abb. 9. Termschema des blauen Leuchtens beim Benzaldehyd.

restes vorliegt. Wenn man nun nach einer anderen Anregung sucht, so ergibt sich die Möglichkeit, daß beim Zerfallsprozeß die Abtrennung des Substituenten vom Ringe derart erfolgt, daß zwei neutrale Bruchstücke entstehen und daß gleichzeitig das zum Ringe gehörige Bindungselektron (Außen-elektron des Ringes) angeregt wird.



Es sei noch darauf hingewiesen, daß die C=C-Schwingung in der Größenordnung von  $1600\text{ cm}^{-1}$  angegeben wird.

Das „grüne“ Spektrum des Phenylrestes, das in seiner ganzen Erscheinung stark an die Ring-

anregung von Benzol und Benzolderivaten erinnert, deutet auf eine Anregung eines der  $\pi$ -Elektronen hin. Wenn man nun dazu die experimentellen Ergebnisse von Lewis und Kasha<sup>1</sup> hinzunimmt, die das „grüne“ Hauptspektrum der Phosphoreszenz als Ionenspektrum deuten, so liegt die Annahme nahe, daß es sich auch bei der Entstehung des „grünen“ Zerfallsspektrums um eine Ionenbildung handelt, die sich allerdings nicht, wie bei Lewis und Kasha, auf das Gesamtmolekül, sondern nur auf das Molekülbruchstück bezieht, wobei es sich auch um negative Ionen handeln kann.

Für eine solche Deutung der Anregung beim „blauen“ und „grünen“ Zerfallsspektrum (Anregung des Außenelektrons bzw. Anregung eines  $\pi$ -Elektrons) sprechen auch die Befunde beim Übergang von den Monoderivaten zu den Xylole.

Wenn man vom „grünen“ Leuchten des  $\text{C}_6\text{H}_5$  bei den Monoderivaten zum „grünen“ Leuchten des Bruchstückes  $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4$  bei den Xylole übergeht, so erscheint das letztere nach Rot verschoben (Abb. 7), ebenso wie es bei der Ringanregung beim Übergang von Benzol zu den Monoderivaten bekannt ist. Beim „blauen“ Leuchten dagegen ruft der Einbau der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in das Molekülbruchstück eine Violett-Verschiebung hervor (Abb. 3).

Abschließend muß gesagt werden, daß sich die Beweisführung der neuen Deutung der Phosphoreszenz durch Molekülbruchstücke zunächst nur auf einfache aromatische Verbindungen stützt. Für kompliziertere Moleküle, bei denen schon Angaben über die Phosphoreszenz vorliegen, muß die Emissionsspektroskopie erst Anhaltspunkte dafür geben, mit welchen Zerfallsprozessen man überhaupt zu rechnen hat, denn bereits der Befund am Acetophenon zeigt, daß man es nicht immer mit einer Abtrennung zu tun hat, die direkt am Ring erfolgt.