Über den Einfluß erhöhter Temperatur auf das Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum des Joddampfes von konstanter Dichte.

Von P. Pringsheim.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1921.)

Der Farbumschlag, der in der durch weißes Licht erregten Fluoreszenz des Joddampfes infolge von Temperaturerhöhung bei konstanter Dichte auftritt, ist wiederholt beschrieben worden: von Grün geht die Farbe ins Gelbliche über, ohne daß die subjektiv photometrische Helligkeit sich um mehr als einige Prozent ändert¹⁾. Ist bei Zimmertemperatur die Fluoreszenzfarbe im stets unverändert gehaltenen Vergleichsrohr *A* und im Beobachtungsrohr *B* ganz gleich, so ist bereits bei 100° ein Unterschied erkennbar, bei 200° wird er sehr deutlich, oberhalb 300° erscheint im Vergleich mit *A* das Leuchten in *B* rein gelb. Auch findet man bei spektroskopischer Betrachtung die ziemlich scharf einzustellende kurzwellige Grenze des Emissionsspektrums (wenig oberhalb 5000 Å. bei Zimmertemperatur) merklich nach größeren Wellenlängen hin verschoben.

Eine ähnliche Farbänderung wird beobachtet, wenn bei Anwesenheit überschüssiger Jodkristalle durch Erwärmung um wenige Grad die Dichte des Joddampfes im Beobachtungsrohr zunimmt. Wood²⁾ hat bereits gezeigt, daß diese Erscheinung, wenn nicht ausschließlich, so doch größtenteils durch eine sekundäre Wirkung zu erklären ist, nämlich durch die Absorption des Fluoreszenzlichtes in dem vor Austritt aus dem Rohr zu durchsetzenden Joddampf. Mit steigender Dichte wächst die Intensität der Absorptionsbanden im Blaugrün relativ stärker als im Gelb, so daß eine an sich unverändert bleibende Strahlung desto mehr an Intensität im kurzwelligen Gebiet einbüßt, je tiefer und dichter die zu durchdringende Dampfschicht ist. Man erkennt dies sehr deutlich, wenn man in einer mit Joddampf von nicht zu kleiner Dichte gefüllten Kugel einen Fluoreszenzkegel nahe der vorderen Wandung erzeugt und diesen dann gleichzeitig direkt von vorne und in einem hinter der Kugel aufgestellten Spiegel betrachtet: Die beiden Bilder haben durchaus verschiedene Farbe. Aber auch entlang dem erregenden Strahl ändert sich die Farbe des Fluoreszenzlichtes merklich von Blaugrün nach Gelblich, weil aus dem erregenden

¹⁾ ZS. f. Phys. 4, 52, 1921.

²⁾ Phys. ZS. 15, 317, 1914.

Licht auf seinem Wege durch den Dampf die kürzeren Wellenlängen stärker ausgefiltert werden. Diese beiden Wirkungen: Schwächung des austretenden Fluoreszenzlichtes und Schwächung des an einer bestimmten Stelle erregenden Lichtes durch die Absorption im Dampf existieren natürlich mehr oder weniger in allen Teilen des Bandenspektrums, und darin muß sicher einer der Gründe dafür gesehen werden, daß Wood und Speas¹⁾ eine so unverhältnismäßig starke Herabsetzung der Fluoreszenzhelligkeit bei Dichteerhöhung fanden. Sie haben nämlich wohl die emittierte Intensität jeweils auf gleiche Zahlen erregter Moleküle reduziert, aber, obwohl in einem Schlußparagraphen der Arbeit die Frage diskutiert wird, bei ihren Berechnungen doch nicht berücksichtigt, daß im gleichen Verhältnis auch die Zahl der absorbierenden Moleküle steigt, was sich in den eben beschriebenen

Fig. 1.

Folgen geltend machen muß und für die Resultate einen Korrektionsfaktor von gar nicht abzuschätzender Größe nötig machen würde. So beschreibt Wood²⁾ selbst bei anderer Gelegenheit, wie in dem durch die Hg-Linie 5461 Å. hervorgerufenen Resonanzspektrum die eine der beiden Dublett Komponenten fast ganz durch Selbstabsorption ausgelöscht werden kann, während die andere kaum geschwächt wird.

Es war nun zu untersuchen, ob der Farbenumschlag der Jodfluoreszenz bei bloßer Temperaturerhöhung ohne Änderung der Dampfdichte auf dieselben Ursachen zurückzuführen ist. Zu diesem Zwecke wurde die früher verwandte Versuchsanordnung³⁾, wie aus Fig. 1 ersichtlich, folgendermaßen modifiziert: als Vergleichsrohr A und als

¹⁾ Phys. ZS. 15, 317, 1914.

²⁾ R. W. Wood und M. Kimura, Phil. Mag. 35, 252, 1915.

³⁾ l. c.

Beobachtungsrohr *B* werden zwei ganz gleiche Kugeln von 10 cm Durchmesser benutzt, die mit bei 15° gesättigtem Joddampf gefüllt waren; das von *A* ausgesandte Licht konnte durch zwei Nicolsche Prismen in bekannter Weise geschwächt werden, das von *B* kommende Licht ging noch durch ein drittes Rohr *C* hindurch, das in ganz gleicher Weise mit Joddampf beschickt war und in der früheren Arbeit als Fluoreszenz emittierendes „Beobachtungsrohr“ gedient hatte. *C* befand sich in einem elektrisch heizbaren Ofen; zwei in dessen Wandung eingeschnittene kreisförmige Öffnungen gestatteten das Anvisieren von *B* durch *C* in einer Richtung senkrecht zur Ofenachse. Nachdem auf gleiche Helligkeit eingestellt war, wurde der Ofen angeheizt und allmählich auf 350° erwärmt, ohne daß Farbe oder Intensität des von *B* ans Auge gelangenden Lichtes sich in wahrnehmbarem Maße änderte. Zur Kontrolle wurde alsbald der Ofen mit dem Rohre *C* in den Strahlengang des erregenden Lichtes an die Stelle von *B* gebracht: die Fluoreszenz des heißen Joddampfes war rein gelb und ging allmählich mit fortschreitender Abkühlung wieder ins Grün über.

Damit ist eindeutig bewiesen, daß infolge der Erhitzung des Joddampfes bei konstanter Dichte die Fluoreszenzfarbe sich nicht erst sekundär durch intensivere Absorption eines Spektralbereiches ändert, sondern daß das emittierte Licht selbst bereits eine andere spektrale Zusammensetzung besitzen muß. Dieses kann nun seinerseits auf zweierlei Weise vor sich gehen: 1. Der Erregungsprozeß wird nicht direkt beeinflusst, dieselben Moleküle absorbieren im Mittel immer Strahlung derselben Frequenz, und nur die Rückkehr in den unerregten Zustand, der eigentliche Emissionsprozeß, verläuft je nach der Temperatur auf verschiedene Art; dann müßte also die Verteilung der Energie auf die Linien jedes einzelnen monochromatisch erregten Resonanzspektrums von der Temperatur abhängen, oder auch es könnte ein solches Resonanzspektrum bei Erwärmung in ein vollständiges Bandenspektrum übergeführt werden, ähnlich wie bei der Zumischung eines Edelgases. 2. Die Moleküle sind bei geänderter Temperatur im Mittel von vornherein in geänderten „optischen Anfangszuständen“, sie sind infolge andersquantiger Kernschwingungs- und Rotationsenergie auf andere Absorptionsfrequenzen abgestimmt, und es werden daher durch das einfallende weiße Licht andere Frequenzen des Bandenspektrums vorzüglich erregt. In diesem Falle muß die Variation des Emissionsspektrums bei Temperaturerhöhung von einer im gleichen Sinne verlaufenden Variation im Absorptionsspektrum begleitet sein; denn da die Resonanzspektren immer nur ein Geringes nach kürzeren Wellen-

längen über die erregende Linie hinausgreifen, wird eine Verminderung der Absorption im kurzwelligen Gebiet auch eine herabgesetzte Fluoreszenzhelligkeit in diesem Bereich zur Folge haben.

In der Tat ist von früheren Beobachtern¹⁾ bereits gefunden worden, daß bei konstanter Dichte eine Temperaturerhöhung die Gesamtabsorption im Joddampf herabsetzt, und zwar im Blaugrün stärker als im Gelb. Das Phänomen ist aber, wie genauere Messungen zeigen, sehr viel komplizierter. Das Absorptionsspektrum des Joddampfes wurde, um dies festzustellen, teils okular mit Hilfe eines Hilgerschen Spektrometers, teils photographisch untersucht; zu diesem letzteren Zweck wurde neben dem Hilgerschen Apparat ein großes Rowlandsches Plangitter in Verbindung mit einem Fernrohrobjektiv von 12 cm Durchmesser und 150 cm Brennweite verwandt. Da es mir nicht so sehr um absolute Wellenlängenbestimmungen als um die Auffindung relativer Änderungen zu tun war, begnügte ich mich bei der subjektiven Beobachtung mit der am Hilgerschen Apparat angebrachten Trommeleichung, die durch Vergleich mit den Hauptlinien einer Hg-Bogenlampe kontrolliert wurde; bei der photographischen Aufnahme wurde immer eine der in das betreffende Spektralgebiet fallenden Hg-Linien mit abgebildet und so der Anschluß an die subjektiven Messungen ermöglicht. Als Absorptionsgefäß diente ein mit Joddampf gefülltes 25 cm langes zylindrisches Rohr von 6 cm Durchmesser, dessen Enden möglichst blasenfreie Kuppen von gleichmäßiger Dicke bildeten und das sich im zentralen Teil eines elektrisch heizbaren Ofens befand. Der Joddampf war in einigen Fällen bei 15°, in anderen bei 35° gesättigt; selbstverständlich lag die tiefste Temperatur, bei der beobachtet wurde, immer etwas oberhalb der Sättigungstemperatur, so daß die Dichte bei der Erhitzung sich nicht mehr änderte. Durch das Absorptionsrohr hindurch wurde ein Nernstfaden auf dem Spektrometerspalt abgebildet.

Das Bandenabsorptionsspektrum des Joddampfes zwischen 5000 und 7000 Å. ist bekanntlich von einer ganz unübersehbaren Vielfältigkeit. Bei der niedrigen, hier zur Verwendung kommenden Dampfdichte — sie mußte so gewählt werden, daß auch die Fluoreszenz noch deutlich zu beobachten ist — bietet es gleichwohl einen relativ einfachen Anblick dar. Vor allem bei der subjektiven Beobachtung sieht man eine ziemlich übersichtliche Folge von Bandenkanten, die als sehr scharfe dunkle Streifen sich auf dem hellen Hintergrunde

¹⁾ H. Ebert, Ber. Phys.-Med. Soc. Erlangen 1889; auch Beiblätter 13, 942, 1889. Konen, Wied. Ann. 65, 257, 1898.

abheben und an der Trommelteilung leicht auf etwa $\pm 1 \text{ \AA}$. genau eingestellt werden können. Ob der Dampf bei 15° oder bei 35° gesättigt ist, macht dabei, abgesehen von der Intensität, keinen wesentlichen Unterschied, ebenso wird auch durch eine Verlängerung des Absorptionsrohres auf das Dreifache nichts geändert. Erst bei etwa 50° steigt, wenn für Sättigung gesorgt wird, der Dampfdruck sehr schnell an, und dann bekommt auch das Absorptionsspektrum ein ganz anderes Aussehen, es treten zahlreiche, zunächst auch noch schmale neue Banden auf, die immer intensiver und breiter werden und schließlich ineinander überfließen. Natürlich existieren all diese Banden auch schon im Absorptionsspektrum des Dampfes von geringer Dichte, nur eben mit sehr schwacher Intensität; damit ist nicht einmal gesagt, daß die einzelnen Linien der erst bei höherer Dichte herauskommenden Banden durchweg weniger kräftig sind als die anderen schon früher zu beobachtenden, sondern sie brauchen nur weniger eng zusammen-

Fig. 2.

zuliegen. Bei rein monochromatischer Erregung eines Resonanzspektrums werden sie daher eventuell genau ebenso wirksam sein, wie denn tatsächlich die am häufigsten zu diesem Zweck verwandte grüne Hg-Linie $5461 \text{ \AA}$. nicht in einen jener kräftigsten Bandenköpfe fällt. Bei Erregung mit weißem Licht hingegen wird aus dem kontinuierlichen Spektrum am meisten Energie in den stark hervortretenden Banden zur Absorption kommen, und eine Veränderung in ihrem Bau wird daher stets mit einer entsprechenden Verschiebung in der Energieverteilung des Fluoreszenzspektrums parallel gehen.

In Fig. 2 ist das Aussehen des Absorptionsspektrums für das Spektralgebiet schematisch wiedergegeben, in dem subjektiv die Bandenkanten mit dem Hilgerschen Spektrometer unter den gegebenen Bedingungen festgestellt werden konnten — zwischen 5059 und $6272 \text{ \AA}$. Unterhalb 5059 ließ sich wohl noch das Vorhandensein immer dichter aufeinander folgender Banden konstatieren, doch waren sie nicht mehr sicher auszumessen. Nach längeren Wellen zu scheinen bis $5412 \text{ \AA}$. die Bandenkanten eine einfache Folge (I) mit langsam (auch in der Skala der Frequenzen) zunehmendem gegenseitigen Abstand zu bilden; die nächste Bande — bei $5434 \text{ \AA}$. — hat an ihrer kurzwelligen Seite einen sehr schwachen Begleiter bei $5432 \text{ \AA}$.

und an diesen schließt sich nun eine neue Folge (II) von Banden an, die, an Intensität rasch wachsend, sich zwischen die Glieder von I einschalten und in der Figur durch die Linien in der zweiten Zeile angedeutet sind. Wie weiterhin aus Fig. 2 zu ersehen, verschieben sich die Glieder der beiden Reihen infolge etwas ungleicher Frequenzdifferenzen stetig in ihrer gegenseitigen Lage. Bald nimmt die Reihe I an Intensität stark ab, die letzte Kante bei $5775 \text{ \AA}$. ist nur eben noch zu erkennen und liegt überdies schon sehr nahe an der zu II gehörigen Kante bei $5778 \text{ \AA}$.; gleichzeitig beginnt hier — diesmal auf der langwelligen Seite — eine neue Bandenreihe III bei 5786 , die aber nur über wenige Glieder hin von II getrennt zu verfolgen ist. Es liegt das nicht allein, wie ich zuerst vermutete, an dem geringer werdenden Auflösungsvermögen des Spektralapparates, sondern die photographischen Aufnahmen mit dem Gitter ergaben dasselbe Resultat, wie denn auch sonst — wenn man von den nun hervortretenden Einzelheiten in der Bandenstruktur absieht — diese Aufnahmen die subjektiven Beobachtungen durchaus bestätigen. Leider eignen sie sich nicht zur Reproduktion in dieser Zeitschrift; allerdings wäre eine solche auch von relativ geringem theoretischen Interesse, da das hier verwandte Auflösungsvermögen noch lange nicht genügt, um die Absorptionsbanden in ihrer Struktur voll erkennen zu lassen, wie sie in den von Wood gegebenen Photogrammen hervortritt ¹⁾.

Wird das Absorptionsrohr im elektrischen Ofen auf 350° erhitzt, so ist bei subjektiver Beobachtung eine dreifache Veränderung ins Auge fallend: am kurzwelligen Ende sind die Banden sehr viel undeutlicher geworden, die äußerste eben noch zu messende Bande liegt jetzt bei $5100 \text{ \AA}$. Aber auch die schon vorher wenig kräftigen langwelligsten Glieder von I haben stark an Intensität verloren, die beiden letzten sind unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit gesunken, so daß die Reihe schon bei 5707 abbricht. Dagegen sind die ersten ja auch sehr schwachen Glieder von II nicht merklich verändert, und die Kanten im roten Spektralgebiet sind sogar entschieden kräftiger geworden, so daß sie um vier bis fünf Glieder weiter ausgemessen werden konnten. Die einzelnen Banden verhalten sich also gegenüber der Temperaturerhöhung ganz ungleich. Ich habe absichtlich im vorangehenden es vermieden, von „Serien“ zu sprechen, weil es mir nicht sicher erscheint, daß jedes der hier als eine Folge oder Reihe bezeichneten Bandensysteme wirklich auch schon eine einheit-

¹⁾ R. W. Wood, Phys. ZS. 14, 177, 1913. Tafel I. Vgl. hierzu auch H. Konen, l. c.

liche reguläre Serie im Sinne der neueren Bandentheorie bildet; es dürfte im Gegenteil aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich sein, daß es sich noch immer um die Superposition mehrerer Serien handelt, dafür spricht z. B., daß die Frequenzdifferenzen zwischen den Bandenkanten einer Folge doch recht unregelmäßig sind und wesentlich andere Werte aufweisen als die von Wood für ein monochromatisch erregtes Resonanzspektrum angegebenen Intervalle im gleichen Gebiet. Es werden aber auch benachbarte Bänder einer Folge häufig in sehr ungleicher Weise durch die Temperaturerhöhung verändert.

Der Einfluß der Erhitzung beschränkt sich nämlich keineswegs, wie die Betrachtung mit einem Spektralapparat geringen Auflösungsvermögens glauben machen könnte, auf eine Intensitätsveränderung in den Bandenkanten, sondern die Untersuchung mit dem Gitterspektrographen lehrt, daß in dem ganzen Absorptionsspektrum gleichzeitig eine weitgehende Verschiebung vor sich geht. Im blaugrünen Teil, wo die vorher beobachteten Kanten fast ganz verwischt sind, findet man in dem Gitterspektrum 1. Ordnung statt ihrer eine große Zahl sehr viel engerer Einzelbänder — es sind dies noch nicht die von Wood beschriebenen feinsten Linien, aus denen schließlich das ganze Absorptionsspektrum sich zusammensetzt und von denen im Durchschnitt 20 auf ein Ångström entfallen; um diese aufzulösen, reicht die erste Ordnung des Gitterspektrums nicht aus. Sondern es handelt sich hier um allerdings ziemlich schmale Bänder, deren Breite doch noch einige Ångström beträgt. Aber auch in dem Spektralbereich, in welchem die Bandenkanten der Fig. 2 wesentlich erhalten bleiben, ändern sie teilweise und, wie gesagt, sehr unregelmäßig ihren ganzen Habitus, und es treten zwischen ihnen schwache, teilweise sehr intensive neue Bänder hervor, die bei Zimmertemperatur kaum angedeutet waren; andererseits erscheinen auf dem vorher ziemlich kontinuierlichen Grunde zwischen den Kanten sehr scharf begrenzte Gebiete erhöhter Durchlässigkeit. Diese Einzelheiten, die auf den Originalplatten unter der Lupe sehr deutlich zu erkennen sind, können hier nicht reproduziert werden. Besonders deutlich treten sie z. B. in den Bändern zwischen 5650 und 5720 hervor, während in anderen Teilen des Spektrums die Gegensätze weniger beträchtlich sind.

Diese Ergebnisse weiter quantitativ zu verfolgen, dürfte bei der großen Kompliziertheit der Phänomene sehr schwierig sein; in der Tat wird, wenn man dieselben Spektren in der zweiten Ordnung des Gitterspektrographen untersucht, die Erscheinung nochmals eine ganz andere: jetzt ist wieder die Struktur in dem Spektrum bei tieferer Temperatur eine viel reichere, die vorher anscheinend kontinuierlichen

Strecken zwischen den Hauptkanten sind in eine Unzahl von Linien aufgelöst; bei hoher Temperatur dagegen sind die im Spektrum erster Ordnung als feine Einzelbanden erhaltenen jetzt relativ breiten Banden allein vorherrschend, die bei Zimmertemperatur dazwischen liegenden feinen Linien nicht zu erkennen. Was also schließlich sich ergeben würde, wenn man bei Anwendung äußersten Auflösungsvermögens wirklich alle Frequenzen der Banden scharf getrennt erhielte, läßt sich auf diese Weise nicht angeben. Das bisher Gefundene genügt aber bereits, um zu zeigen, daß durch bloße Erhitzung bei konstanter Dichte starke Verschiebungen der spektralen Absorptionsverteilung im Joddampf auftreten, die ihrerseits durch die veränderten primären Erregungsbedingungen eine Veränderung des Fluoreszenzspektrums hervorrufen müssen. Ob daneben auch noch die andere oben als möglich angegebene Ursache eintritt: eine Intensitätsverschiebung in den einzelnen monochromatisch erregten Resonanzspektren, muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Der Grund für die Veränderung des Joddampfspektrums ist sicher nicht — wie Ebert vermutete — in der mit der Erwärmung fortschreitenden Dissoziation zu suchen. Denn bei den hier in Betracht kommenden Drucken und Temperaturen überschreitet der Dissoziationsgrad keinesfalls wenige Prozente, und das Vorhandensein von so wenigen dissoziierten Molekülen könnte allenfalls das Auftreten irgendwelcher neuer Absorptionsfrequenzen verursachen, nicht aber das Absorptionsspektrum der gesamten unverändert gebliebenen Moleküle in der beschriebenen Weise beeinflussen. Werden dagegen wirklich, wie es die von Lenz¹⁾ entwickelte Theorie annimmt, die möglichen Absorptionsfrequenzen jeden Moleküls durch seine momentane Kernschwingungs- und Rotationsenergie bedingt, indem aus diesem jeweiligen Anfangszustand nach den verschiedenen „erlaubten“ Endzuständen nur ganz bestimmte Energieübergänge durchlaufen werden können, dann werden durch eine Temperaturerhöhung im Mittel die Anfangszustände der chemisch unverändert bleibenden Moleküle verändert, und daraus resultiert ohne weiteres eine veränderte Energieverteilung im Absorptionsspektrum, wengleich sich ohne weitere Voraussetzungen nicht angeben läßt, in welcher Weise diese Wirkung im einzelnen verlaufen muß.

Zusammenfassung: 1. Während der Farbumschlag von Grün nach Gelb, der in der Fluoreszenz des Joddampfes bei Erhöhung der Dampfdichte eintritt, durch vermehrte sekundäre Absorption im kurz-

¹⁾ Phys. ZS. 21, 691, 1920.

welligen Teil des Bandenspektrums hervorgerufen wird, beruht die äußerlich ganz ähnlich wirkende Erscheinung, die bei reiner Temperatursteigerung beobachtet wird, umgekehrt auf einer verminderten primären Absorption und daraus folgenden verminderten Fluoreszenzerregern in dem betreffenden Spektralgebiet.

2. Erhitzung des Joddampfes bei konstanter Dichte bewirkt nicht nur eine Intensitätsverschiebung im gesamten Absorptionsspektrum, sondern ruft auch weitgehende Veränderungen in der Energieverteilung der Einzelbanden hervor.

Ein Teil der bei diesen Versuchen verwandten Apparate war aus Mitteln beschafft, die ich der Jagorstiftung verdanke; für die leihweise Überlassung eines sehr lichtstarken Spektrographen, der sich bei der Aufnahme der Fluoreszenzspektren sehr nützlich erwies und der gleichfalls aus Mitteln der Jagorstiftung angekauft war, spreche ich Herrn Professor Wehnelt meinen besten Dank aus.

Berlin, Physik. Institut d. Universität, Februar 1921.