

**18. Zur Thermodynamik der Luminescenz;
von K. Wesendonck.**

Hr. E. Wiedemann¹⁾ hat seiner Zeit bemerkt, dass bei den sogenannten Luminescenzerscheinungen die der Ableitung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie zu Grunde liegende Annahme, Wärme könne nicht von selbst von einem Körper niederer Temperatur zu einem solchen höherer übergehen, nicht mehr zutreffe, indem ein solcher Uebergang wohl möglich sei in dem vorliegenden Falle. Es wird dann eine Anordnung beschrieben, bei der ein luminescirender Körper von der Temperatur 0° eine Platinhülle von 1° weiter erwärmt. Aehnlich vermöge eine mit Kohlensäure entlichtete Flamme von 500° einen sie umgebenden Platincylinder von 700° unter geeigneten Umständen weiter zu erhitzen. Mir erscheint indessen die Schlussfolgerung des Hrn. E. Wiedemann nicht ganz einwurfsfrei und erlaube ich mir, da eine Erörterung des vorliegenden Gegenstandes von anderer Seite mir nicht bekannt, die folgenden Betrachtungen mitzutheilen.

In den von Hrn. E. Wiedemann angeführten Beispielen scheint mir gar nicht direct ein Wärmeübergang von einem kälteren zu einem wärmeren Körper vorzuliegen, sondern lediglich eine Erwärmung der Platinhülle auf Kosten von Leuchtenergie (eventuell Schwingungsenergie). Dieser letztere Vorgang hat aber nach Clausius einen positiven Verwandlungswerth, und so lange nicht ein grösserer negativer bei der luminescirenden Substanz nachgewiesen, kann der Vorgang sehr wohl von selbst stattfinden. Das Verhältniss ist einigermaassen ähnlich dem eines vibrirenden Körpers, der durch Reibung sei es direct, sei es indirect durch Vermittelung eines Zwischenmediums einen anderen Körper auf eine höhere Temperatur

¹⁾ E. Wiedemann, Wied. Ann. 38. p. 485. 1889.

bringt, als er selbst besitzt. Darin liegt kein Widerspruch gegen den Clausius'schen Grundsatz.¹⁾ Damit dieser verletzt wird, müsste die luminescirende Substanz Wärme abgeben, d. h. im Sinne der kinetischen Theorie, das normale Verhältniss zwischen translatorischer und intramolecularer Energie, wie es einer bestimmten Temperatur entspricht, in ein anderes normales Verhältniss, welches einer anderen Temperatur zukommt, übergehen. Ist die Luminescenz mit chemischen oder sonstigen Aenderungen verbunden, so ist eventuell deren Verwandlungswerth in Betracht zu ziehen.

Einigermassen bedenklich erscheint es mir übrigens auch von einer Temperatur der Strahlung an sich zu sprechen. Temperatur kommt der Wärme zu, diese kann in Strahlung übergehen und umgekehrt, aber es erscheint mir fraglich ob man Strahlung direct wie Wärme behandeln darf. Wärme ist im Sinne der kinetischen Theorie ungeordnete Bewegung, Licht und Wärmestrahlen, insbesondere linear polarisirte, sind das aber nicht. Es sollen hiermit indessen nicht die bedeutungsvollen Resultate beanstandet werden, welche Hr. Wien entwickelt hat, nur eine etwas andere Ausdrucksweise erscheint vielleicht wünschenswerth.

Was die Abweichungen von Stokes'schen Sätzen bei gewissen Fluorescenzerscheinungen betrifft, so dürfte die Frage, dass hier kein unbedingter Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie vorliegt, durch die Ausführungen des Hrn. Wien²⁾ ihre Erledigung gefunden haben. Hr. Salet³⁾ allerdings hat gestützt auf einen von Potier und Pellat⁴⁾ entwickelten Satz darzuthun gesucht, die Stokes'sche Regel erscheine als eine nothwendige Folge des zweiten Haupttheoremes der Thermodynamik. Die wie mir scheint

1) Vgl. Clausius, *Mechan. Wärmetheorie*, 2. Aufl. 1. p. 224. 1876 und 2. p. 310 ff. 1879.

2) Wien, *Wied. Ann.* 52. p. 165. 1894.

3) Salet, *Compt. rend.* 115. p. 283. 1892. Vgl. *Beibl.* 16. p. 741. 1892; *Zeitschr. f. physik. Chemie* 10. p. 793. 1892.

4) Pellat, *Compt. rend.* 107. p. 34. 1888; Vgl. *Zeitschr. f. physik. Chemie* 2. p. 767. 1888; *Beibl.* 13. p. 141. 1889.

völlig gerechtfertigte Kritik obigen Satzes durch Hrn. Nernst¹⁾ entzieht indessen der Salet'schen Beweisführung gänzlich den Boden. Ich glaube demnach, dass der Clausius'sche Satz auch bei den Luminescenzphänomenen bislang in seiner alten Form zu Recht besteht.

1) Nernst, Fortschritte d. Physik im Jahre 1888. **44.** 1. Abth. p. 130. 1894.

(Eingegangen 16. September 1897.)
