

zung der Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes in Beziehung steht, die sich aus dem geänderten Sonnenstand ergibt.

Es wäre verfrüht, diese Befunde eingehend zu besprechen oder quantitativ auszuwerten. Ich glaube, daß dies erst dann mit Aussicht auf Erfolg geschehen kann, wenn der den Bienen sichtbar gemachte Himmelsbereich mit geeigneten Hilfsmitteln bei jedem Versuch polarisationsoptisch geprüft wird. Doch scheint mir das eine aus den bisher vorliegenden Beobachtungen mit Sicherheit hervorzugehen: *daß die Polarisation des Himmelslichtes für die Orientierung der Bienen wirklich von Bedeutung ist.*

Wahrscheinlich nicht nur für die Bienen. Ich habe nachträglich bemerkt, daß offenbar die gleiche Erscheinung, die mir bei diesen so überraschend kam, schon 1923 von SANTSCHI<sup>1</sup> an Ameisen beobachtet worden ist. Er studierte, wie sie bei ihren Märschen in ödem, an optischen Marken armem Gelände die Sonne als Kompaß benützen und machte die Entdeckung, daß sie auch die richtige Marschroute einhalten können, wenn man ihnen durch einen zylindrischen Schirm den Blick nach der Sonne nimmt und nur der blaue Himmel über ihnen sichtbar bleibt. SANTSCHI sprach die Vermutung aus, daß sie am hellen Tag die Sterne sehen könnten und sich nach ihnen richten, wie des Nachts ein erfahrener Schiffer. Ich denke, ein Versuch mit der Polarisationsfolie an den navigierenden Ameisen wird dahinführen, daß SANTSCHIS Theorie durch eine andere – kaum weniger romantische – ersetzt werden muß.

<sup>1</sup> F. SANTSCHI, Mém. de la Soc. Vaudoise des Sci. nat. 1923, S. 137.

### Summary

Bees that inform their hive companions of the existence of a copious source of food by means of the tail-wagging dance communicate to them the direction in which the food lies through a straight wagging walk. They utilize the sun as a point of reference and transpose the angle that has to be made while flying to the feeding-place with respect to the direction of the sun onto the direction of gravity. This applies to the dance on the normal, vertically hanging comb. On a horizontal surface they point *directly to the feeding-place* through the direction of their wagging walk. It is investigated here how this is possible.

The dances on a *horizontal* surface become disorientated in the dark. They are correctly orientated as soon as a piece of blue sky becomes visible to the dancing bees. This is comprehensible only if it is possible for the bees to recognize the position of the sun from a piece of blue sky.

The dances on a *vertical* surface of a comb are correctly orientated in the dark (according to gravity, cf. Fig. 2). When a piece of blue sky becomes visible to the bees, then follows a deviation in the direction of the dance in the sense of an immediate orientation toward the direction of the sun. Thence follows too that the position of the sun is recognizable for them from the blue sky.

The idea suggested itself strongly that this orientation concerning the sun's position is made possible by the *polarization* of the blue light of the sky. This supposition has been confirmed. One succeeds in influencing the direction of the bees' dance on a horizontal surface by means of a polarizing film. When the film is turned, i. e. when the direction of oscillation of the polarized light of the sky is altered, the direction of the dances is correspondingly changed.

It can be surmised that this method of orientation is of importance in other insects as well.

## Kristallspektren

Von GEORG JOOS<sup>1</sup>, München

1. Durch die Aufdeckung von zunächst rein formalen zahlenmäßigen Beziehungen in den Spektren der Atome, die ihren Ausgang von der Entdeckung der Wasserstoffformel durch den Basler Gymnasiallehrer BALMER nahm, hat man, als man mit Hilfe der Quantentheorie diese Beziehungen zu deuten gelernt hatte, ungeahnte Einblicke in den Bau der Elektronenhülle der Atome gewonnen. Diese Erkenntnisse wurden durch die ebenso erfolgreiche Erforschung des Baus einfacher Moleküle erweitert. Der nächste Schritt ist die Erforschung der Änderung der Elektronenhülle freier Atome oder Ionen beim Zusammentritt zum Kristallgitter. Wir sind dabei in der glücklichen Lage, daß wir den Leitfaden, die Atommechanik nun fertig

zur Verfügung haben und sie nur für unsern speziellen Zweck ausarbeiten müssen. Die Grundprinzipien, auf denen wir aufbauen müssen, sind:

a) Jedes atomare System (Atom, Ion, Molekül) hat eine Anzahl ausgezeichneter Energiestufen, in denen es allein existenzfähig ist. Für Einelektronensysteme (Wasserstoff, ionisiertes Helium usw.) lassen sich diese Stufen einfach berechnen, für kompliziertere Atome ist die Genauigkeit der Berechnung heute nur noch eine Frage der aufzuwendenden (allerdings immensen) Rechenarbeit, man wird daher im allgemeinen durch eine formale Analyse der Spektren diese Energiestufen empirisch ermitteln.

b) Beim Übergang von einer Energiestufe zur andern wird Licht nach dem Grundgesetz emittiert oder

<sup>1</sup> Technische Hochschule München, Verf. z. Z. in USA.

absorbiert, daß das Lichtquant, d. h. die mit der Planckschen Konstanten  $h$  multiplizierte Frequenz gleich der Energiedifferenz ist. Emission tritt ein, wenn der Ausgangszustand energiereicher als der Endzustand ist, im umgekehrten Fall: Absorption. Außer durch Licht kann ein Übergang auch durch Zusammenstöße mit andern Atomen oder Elektronen stattfinden, wenn die Energie ausreicht. Bei tieferen Temperaturen, auch noch bei Zimmertemperatur sind die Atome im tiefsten Quantenzustand. Durch Einstrahlung eines kontinuierlichen Spektrums erhält man alle die Frequenzen – im folgenden kurz «Linien» genannt –, welche zu Übergängen vom Grundzustand in höhere Zustände gehören. Wenn die nächsten Zustände nicht allzu hoch über dem Grundzustand liegen, kann man durch allmähliche Temperaturerhöhung diese besetzen und erhält dann weitere von hier ausgehende Absorptionslinien. Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge, d. h. der Intensität der einzelnen Linien, läßt sich ebenfalls quantenmechanisch berechnen. Die Intensität wird gewöhnlich in Oszillatorenstärken angegeben, d. h. in der Zahl von atomaren Antennen (schwingendes Elektron), welche einem Atom gegeben werden müssen, um die betreffende Linienintensität hervorzurufen. Die stärksten Linien freier Atome, wie die Natrium-D-Linien, haben die Oszillatorenstärke 1 (Kristalle mit solchen Oszillatorenstärken erscheinen wegen der viel dichteren Packung der Atome schon in dünnen Schichten fast schwarz. Beispiel Kaliumpermanganat. Die meisten der untersuchten Kristallspektren gehören zu Oszillatorenstärken von  $10^{-3}$  und weniger.) Aus den beobachteten Spektrallinien findet man mit einiger Rechenarbeit die weniger zahlreichen Energiestufen, durch deren Übergänge das Spektrum entsteht.

c) In jeder Energiestufe ist der Zustand der einzelnen Elektronen durch Quantenzahlen gekennzeichnet, denen in der allerdings nur bedingt anwendbaren modellmäßigen Deutung Größe der Bahn (Hauptquantenzahl), Drall der Bahn oder auch Elliptizität der Bahn (Drallquantenzahl), Eigendrall (Spin, entsprechend der Erdrotation) und bei Vorliegen einer ausgezeichneten Richtung, z. B. in Gestalt eines Magnetfeldes, Orientierung von Drall und Spin entsprechen. Der Spin hat stets die Quantenzahl  $\frac{1}{2}$ . Jede Kombination dieser Quantenzahlen darf in einem Atom nur einmal vorkommen. Wenn alle Möglichkeiten erschöpft sind, müssen die nächsten Elektronen in einem Zustand mit der nächsthöheren Hauptquantenzahl gebunden werden. Dies gibt die Periodenlängen im periodischen System der Elemente (PAULI-Gesetz). Da die Quantenzahlen des Dralls und Spins vektorieller Natur sind, bestehen verschiedene Möglichkeiten der Zusammensetzung, so daß bei vorgegebenen Energiezuständen der Einzelelektronen noch sehr viel verschiedene Stufen des ganzen Atoms möglich sind, wenn die Höchstzahl von Elek-

tronen einer bestimmten Hauptquantenzahl noch nicht erreicht ist, die Schale noch nicht abgeschlossen ist. In groben Zügen ist der von der Elektronehülle erfüllte Raum durch die Hauptquantenzahl bestimmt.

d) Wenn zwei oder mehr Atome zu einer Molekel zusammentreten, so werden die inneren Elektronenbahnen, die durch niedrige Hauptquantenzahlen gekennzeichnet sind, wenig beeinflusst, während die äußersten, Valenzelektronen genannt, eine beiden Atomen gemeinsame Hülle bilden und nicht mehr dem einen oder andern zugeschrieben werden können. Außerdem kommen aber bei Molekeln neue Energieformen hinzu: auch die Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage und die Rotation der Molekel kommen nur in bestimmten Quantenstufen vor. Die Rotationsquanten sind sehr klein, die Abstände der Stufen also sehr gering. Übergänge zwischen ihnen führen zu Linien im langwelligen Infrarot, ja sogar noch im Bereich der *cm*-Wellen. Die Energiestufen der Schwingungen liegen nicht so dicht, Übergänge zwischen ihnen fallen ins kurzwellige Infrarot. Da ein Übergang des Elektronenzustandes mit einer großen Zahl von Änderungen der Schwingung und Rotation verbunden sein kann, entstehen dicht gedrängte Linien, die als *Bandenspektren* bezeichnet werden. Was beim Einzelatom eine einzige Linie ist, ist bei einer Molekel ein ganzes aus vielen Tausenden von Linien bestehendes *Bandensystem*.

e) Wenn auch bei festgebundenen Molekeln, z. B. beim  $J_2$ -Molekül, kaum noch ein Zusammenhang zwischen den Energiestufen der äußersten Elektronschale des Moleküls und des Atoms zu erkennen ist, so ist dieser bei lockereren Bindungen wie  $Hg_2$  sehr wohl vorhanden. Bei der gegenseitigen Beeinflussung zweier Atome, die ursprünglich in großer Entfernung voneinander waren, kommt neben der normalen elektrischen Wechselwirkung noch ein typisch quantenmechanischer Effekt hinzu, in dem sogar das Geheimnis der unpolaren chemischen Bindung, wie sie z. B. im  $J_2$ -Molekül vorliegt, enthalten ist. Er kann am besten an einem einfachen mechanischen Bild erklärt werden: Haben wir zwei gleiche unabhängige Pendel, so sind ihre Frequenzen gleich. Nun koppeln wir sie etwa durch einen dünnen Gummifaden. Jetzt haben wir zwei verschiedene Frequenzen des Doppelpendels, die eine entspricht der Parallelschwingung, die andere dem Gegeneinanderschwingen. In gleicher Weise ergibt die quantenmechanische Rechnung beim Annähern zweier Jodatome statt der ursprünglich gleichen Energiestufen jeweils zwei verschiedene, von denen die eine der zum Grundzustand gehörenden, wenn die Annäherung einen bestimmten Wert erreicht hat, im wesentlichen so viel tiefer liegt, als der chemischen Bindungsenergie entspricht. (Bei noch kleinerem Abstand steigt auch für diesen Zustand die Energie wieder an.)

2. Wenn wir die Spektren der Stoffe im kristallinen Zustand deuten wollen, müssen wir die oben skizzierten

Gedanken nur sinngemäß weiterentwickeln. Statt einer aus 2 oder 3 Atomen bestehenden Molekel haben wir die Riesenmolekel des Kristallgitters. Den Schwingungen der Atome in der Molekel entsprechen die Schwingungen, welche die Bausteine des Gitters um ihre Gleichgewichtslagen ausführen. Die Zahl der möglichen Frequenzen ist außerordentlich groß, die Frequenzen sind sehr niedrig, infolgedessen ergeben die Übergänge schwer auflösbare breite Banden im fernen Infrarot, die von RUBENS als «Reststrahlen» bezeichnet und erforscht wurden. Sie liegen in der Gegend von  $16\mu$  bis  $100\mu$ . Neben diesen Gitterschwingungen gibt es aber auch innere Schwingungen in Molekeln, welche als größere Bausteine des Kristalls aufgefaßt werden können, z. B. die der  $(\text{SO}_4)^{--}$ -Molekel. Diese entsprechen den Schwingungen in freien Molekeln und liegen wie diese im nahen Infrarot. Ihre Veränderung durch Einbau in verschiedene Kristallgitter sind gut erkennbar, aber doch verhältnismäßig gering. Nicht immer kann man klar entscheiden, ob man im Kristall eine bestimmte Gruppe als «Molekel» abgrenzen darf. Zu solchen fraglichen Fällen gehört z. B. die Bindung des Kristallwassers an ein Metallion, z. B. in den Alaunen. Man würde die Existenz des Metallhydrats bejahen, wenn man Schwingungen dieses Moleküls findet. Im Fall der Alaune hat man nur indirekte Anhaltspunkte: einmal hat K. H. HELLWEGE<sup>1</sup> durch die mit großer Dispersion untersuchten Reststrahlen der Alaune mit leichtem und schwerem Kristallwasser gezeigt, daß die Verschiebung so ist, als ob praktisch das Aluminiumhydrat als Ganzes an den Gitterschwingungen teilnähme. Weiter hat der Verfasser und H. BOEHM<sup>2</sup> bei den mit Schwingungen kombinierten Elektronenspektren (vgl. Abschn. 7) des Chromalauns ebenfalls beim Austausch von leichtem und schwerem Wasser so starke Verschiebungen gefunden, daß man die fraglichen Schwingungen einem Vorgang innerhalb des Chromhydrats zuordnen muß.

3. Viel mannigfaltiger und aufschlußreicher sind die Spektren, welche mit einer Veränderung der Elektronenhüllen der Bausteine verknüpft sind. Hier kann man von den innersten zu den äußersten Elektronen fortschreitend erkennen, wie die Elektronenhülle mehr und mehr von der Umgebung beeinflusst wird. In gewissem Grad beobachtet man dies auch, wenn man die Spektren der Atome in immer dichteren Gasen untersucht. Aber abgesehen davon, daß man für so dichte Packungen Gasdrucke von 1000 Atm. benötigt, besteht ein grundlegender Unterschied: Im Kristall ist die Anordnung nicht blind dem Zufall überlassen, sondern wir haben es mit einem dreidimensionalen Gitterwerk zu tun, wobei allerdings mit steigender Temperatur diese Regelmäßigkeit durch die ungeordneten Wärmeschwingungen des Gitters stark ver-

wischt wird. Die Kristallspektren geben daher nur klare Aufschlüsse, wenn sie bei tiefen Temperaturen, mindestens der der flüssigen Luft ( $-193^\circ\text{C}$ ), besser aber der des flüssigen Wasserstoffs ( $-253^\circ\text{C}$ ) untersucht werden.

Bei der gegenseitigen Beeinflussung der Elektronenhüllen haben wir es nun nicht mehr wie früher mit zwei, sondern mit unendlich vielen Pendeln zu tun, die nicht zwei, sondern unendlich viele Aufspaltungen ergeben. Diese liegen so dicht, daß sie optisch nicht mehr getrennt werden können, d. h. man hat mit zunehmender Beeinflussung eine zunehmende Verbreiterung auch bei ruhenden Gitterbausteinen, d. h. bei tiefsten Temperaturen zu erwarten.

Wenn wir nun vom Kern aus nach außen gehen, so sind die innersten Schalen, welche zu den Hauptquantenzahlen 1 und 2 gehören, bei einem Atom mittlerer Ordnungszahl – äußere Elektronen Hauptquantenzahl 3 oder 4 – gegenüber den freien Atomen kaum meßbar verändert, weil die Schale der äußeren Elektronen die Wirkung der Umgebung in gleicher Weise abschirmt wie das Metallgehäuse wichtige Teile eines Radioempfängers. Die zugehörigen Spektren liegen im Röntgengebiet und man sagt ja allgemein, daß die Röntgenspektren von der chemischen Bindung unabhängig seien. Streng trifft das nicht zu, man sieht durchaus kleine Veränderungen, z. B. des Chlorspektrums in NaCl und im Perchloration  $\text{ClO}_4^-$ . Ist das Lichtquant so groß, daß es ein Elektron der 1quantigen Schale völlig nach außen über die Quantenbahnen hinauswirft, so hat man bei freien Atomen eine kontinuierliche Folge von Energiezuständen, die einem kontinuierlichen Absorptionsspektrum entspricht, weil die translatorische Bewegung des freien («Photo-») Elektrons keinen Quantenbedingungen unterliegt. In einem Kristallgitter sind dagegen nicht alle Energien gleich wahrscheinlich, die «freien» (Leitungs-)Elektronen bewegen sich in einem periodischen elektrischen Feld und dies gibt gewisse erlaubte und verbotene Bereiche («Brillouin»zonen). In der Tat weist das Kontinuum der Röntgenspektren in Kristallen eine sich über einen großen Bereich erstreckende Struktur, die von der Art des Kristallgitters abhängt und mit steigender Temperatur immer verwaschener wird. Die bei sehr tiefen Temperaturen von E. SAUR<sup>1</sup> mit hoher Dispersion gemachten Aufnahmen von Vanadiummetall, Vanadiumoxyd und einigen andern Kristallen zeigen die Abhängigkeit vom Gittertyp sehr augenfällig. Sie sind als Vorstufe zur Untersuchung von Supraleitern gemacht worden, da hier eine gewisse Hoffnung besteht, ein Anzeichen von der Änderung der Leitungselektronen beim Übergang zur Supraleitung zu bekommen.

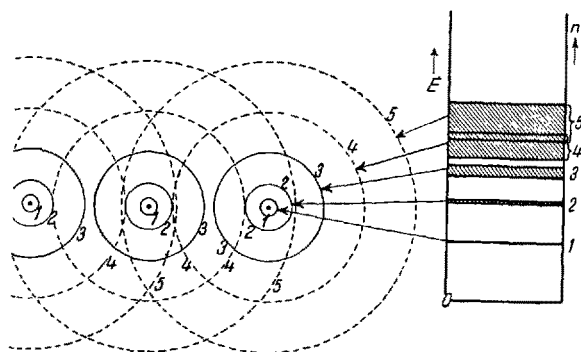
5. Wenden wir uns nun den im Sichtbaren und nahen UV gelegenen Spektren zu, die wegen ihrer ein-

<sup>1</sup> K. H. HELLWEGE, Ann. Phys. 34, 522 (1939).

<sup>2</sup> G. JOOS und H. BOEHM, Phys. Z. 36, 826 (1935).

<sup>1</sup> E. SAUR, Ann. Phys. 42, 223, 348 (1942).

fachen Untersuchungsmethoden das größte Material beitragen. Nach dem oben erwähnten quantenmechanischen Resonanzeffekt sind breite Kontinua zu erwarten, wenn sich in *einem* der zu einer Linie gehörenden Zustände die Räume der Elektronen mit denen der Nachbarn überdecken. Die Ausdehnung der Elektronenwolke ist im wesentlichen durch die Haupt-



Schematische Darstellung der Umgebung eines Atoms *I* im Kristall. Die einzelnen Kreise bezeichnen die Grenzen der Elektronenwolken (a). Sind diese getrennt, so ist das Termschema scharf. Überlappt sich die Elektronenwolke des Atoms *I* mit den Elektronenwolken der Nachbarn (gestrichelter Kreis), so werden die vorher scharfen Terme zu Bändern verbreitert, (b).

quantenzahl bestimmt. Die Abbildung gibt ein grobschematisches Bild, wie mit steigender Hauptquantenzahl die Energiestufen nicht mehr scharf sind, sondern Bereiche von erheblicher Ausdehnung erfüllen. Jede in ein solches Band fallende Energiestufe ist quantentheoretisch möglich. So kann man schon qualitativ erwarten, daß bei den Elementen der ersten Spalte des periodischen Systems, den Alkalimetallen, bei denen sich die Valenzelektronen weit überdecken, diese nicht mehr einzelnen Atomen zugeordnet werden können, sondern dem ganzen Gitter angehören. Solche Elektronen wirken als die Elektronen der metallischen Leitung. Es gibt einen Fall, wo man selbst hier eine Erinnerung an die Atomzustände findet: Beim Silber besteht eine Lücke zwischen den beiden untersten Bändern und diese Lücke führt zu der bekannten verminderten Absorption und damit Reflexion des Silbers bei 3100 Å. Dieses Absorptionsminimum ist im Gegensatz zu den sonstigen optischen Eigenschaften der Metalle temperaturabhängig.

Gehen wir zu den einfachsten Salzen, den Alkalihalogeniden über, so bestehen die beiden Arten von Bausteinen, die positiven Alkali- und die negativen Halogenionen, aus abgeschlossenen edelgasartigen Schalen. Ein höherer Energiezustand kann daher nur durch Änderung der Hauptquantenzahl erreicht werden, welche zu einem weiten Übergreifen der Elektronenhüllen führt. So haben denn die Alkalihalogenide nur Kontinua, welche bei etwa 200 m $\mu$  einsetzen und sich weit ins UV erstrecken. *Cum grano salis* kann man die langweilige Grenze des Kontinuums einem vor-

übergehenden Übergang des Elektrons des Halogenions zum Alkalimetallion zuschreiben (POHL<sup>1</sup>).

6. Einigermaßen scharfe Linien, aus denen man naturgemäß viel mehr entnehmen kann, sind nur bei solchen Salzen zu erwarten, bei denen die Ionen verschiedene Zustände ohne Änderung der Hauptquantenzahl annehmen können. Dies ist nur bei unabgeschlossenen Elektronengruppen der Fall. Ein wahres Gottesgeschenk sind in dieser Hinsicht die Salze der seltenen Erden, deren scharfe Absorptionslinien seit langem die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich zogen. Bei diesen sind nicht nur derartige Übergänge innerhalb einer unvollständigen Gruppe von vierquantigen Elektronen möglich, sondern diese Gruppe ist dazu noch durch eine vorläufig abgeschlossene Schale von fünfquantigen Elektronen gegen allzu große Störungen abgeschirmt, so daß diese Linien trotz ihrer Lage im Sichtbaren in gewissem Grad den Röntgenlinien entsprechen. Infolgedessen kann man die Wirkung der Umgebung durch elektrische Felder ersetzen, denen je nach der Symmetrie des betreffenden Gitters verschiedene Symmetrien zukommen. In einer klassischen Arbeit hat H. BETHE<sup>2</sup> schon 1929 die Zahl der Aufspaltungsstufen eines durch die verschiedenen Quantenzahlen gekennzeichneten Zustandes in elektrischen Feldern verschiedener Symmetrie berechnet. Am kleinsten ist die Zahl der Aufspaltungen in einem Feld von kubischer Symmetrie, größer ist diese Zahl schon in einem Feld hexagonaler Symmetrie, am größten in Feldern, die der mangelnden Symmetrie monokliner Kristalle entsprechen. Dieser Gang der Aufspaltungen von Linien desselben Symmetrieelements (SE) in Salzen verschiedener Kristallklassen ist bestätigt. Im einzelnen ist noch manches aufzuklären. Die Gesamtzahl der Linien ist meist viel größer als die aus der Aufspaltung der Atomzustände berechnete. Einen Schritt weiter kam hier der Verfasser zusammen mit H. EWALD<sup>3</sup>, als sie bei Nd-Salzen, und später auch bei andern Elektronenstufen, nicht nur Schwingungsstufen des Gitters, was von vornherein zu erwarten war, sondern auch Schwingungsstufen der inneren Schwingungen von Molekülonen, wie NO<sub>3</sub><sup>-</sup> im Nitrat, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> im Sulfat, dann auch des Kristallwassers, überlagert fanden. Die Zuordnung dieser Schwingungen zum Kristallwasser war sehr entscheidend dadurch zu prüfen, daß Kristalle mit schwerem Kristallwasser gezüchtet wurden, bei denen gerade diese Schwingungen entsprechend der andern Lage der D<sub>2</sub>O-Schwingungen verschoben waren. Das Auftreten dieser Schwingungen innerhalb von Molekülen, die mit dem SE-Ion gar nichts zu tun haben und wie bei NO<sub>3</sub> durch eine Kristallwasserhülle von ihm getrennt sind, ist so überraschend, daß es für den Verfasser eine erhebliche Be-

<sup>1</sup> R.W. POHL, *Einführung in die Optik* (Springer, Berlin 1940), S. 273.

<sup>2</sup> H. BETHE, *Ann. Phys.* 3, 133 (1929).

<sup>3</sup> G. JOOS und H. EWALD, *Gött. Nachr.* 3, 71 (1938). – H. EWALD, *Ann. Phys.* 34, 209 (1939).

ruhigung ist, wenn offenbar ohne Kenntnis dieser Arbeiten solche Kombinationen nun auch in Amerika beobachtet wurden. So gelang es dem Verfasser und seinen Mitarbeitern, einen großen Teil der Linien der seltenen Erden einzuordnen, insbesondere sind die Spektren der ersten Elemente, bei denen diese Übergänge möglich sind, Praseodym und Neodym – bei Cer ist nur ein Elektron in der unabgeschlossenen Schale, welche eine einzige im fernen Infrarot gelegene Linie erzeugen könnte –, fast hundertprozentig eingeordnet.

Wie bereits erwähnt, treten diese klaren Gesetzmäßigkeiten nur zutage, wenn man durch tiefe Temperaturen dafür sorgt, daß die thermischen Schwankungen der Felder auf ein Minimum reduziert werden. Dann kommt man für jede Linie zu einer Grenzbreite, die gemäß der Abbildung ein Maß für die Überdeckung der Elektronenhüllen oder, vorsichtiger ausgedrückt, für die Wechselwirkung mit den Nachbarn ist. Die Linien des Europiumsulfats sind bei  $-190^\circ$  bereits so scharf wie die schärfsten Absorptionslinien von Atomen im gasförmigen Zustand. Im Gegensatz zu den am Anfang der SE-Reihe stehenden Elemente tritt bei Europium und Gadolinium Fluoreszenz auf. Das bedeutet folgendes: Bei den ersten Elementen der SE wird die aufgenommene Energie nicht wieder als Licht ausgestrahlt, sondern in Form von Wärmeschwingungen ans Gitter übertragen. Daß beim Europium gemäß der geringen Linienbreite nur eine sehr geringe Wechselwirkung mit dem Gitter stattfindet, hat also gleichzeitig zur Folge, daß die Energie beim SE-Ion bleibt und von diesem wieder als Licht ausgestrahlt wird. K. H. HELLWEGE<sup>1</sup> konnte das Ergebnis seiner zahlreichen Einzeluntersuchungen in einer einzigen Figur zusammenfassen, welche den Gang der Wechselwirkung mit dem Gitter in der Reihe der SE wiedergibt: Linienbreite, Aufspaltungsgröße und Schwingungsüberlagerung sind ein Zeichen für Wechselwirkung, Fluoreszenz ein Zeichen fehlender Wechselwirkung. Die Kurve der ersten drei Eigenschaften hat die größten Werte bei den Endelementen, die kleinsten in der Mitte, die Fluoreszenzfähigkeit dagegen, wie es sein muß, ein Maximum in der Mitte und verschwindet an den Enden.

Eine interessante Anwendung hat TOMASCHEK<sup>2</sup> von den selbst in Lösung noch scharfen Europiumlinien gemacht, er benützte sie als Sonden zur Aufklärung der Struktur von Gläsern.

Weiter ist von Bedeutung, daß man durch die Festlegung der Ionen im Gitter aus der Richtungs- und Polarisationsabhängigkeit – Rückschlüsse auf das atomare Antennensystem (Dipol/Quadrupol, magnetischer Dipol) machen kann.

7. Neben den seltenen Erden gibt es noch eine zweite Gruppe von Salzen mit verhältnismäßig scharfen Linien, das sind die Salze der Eisenreihe und unter

ihnen wieder am auffälligsten die Chromsalze. Bei diesen gibt es Übergänge, die ohne Änderung der Hauptquantenzahl verlaufen, aber die betreffende Schale ist nicht mehr durch eine weitere Schale geschützt. So sind die Wirkungen der Nachbarn viel stärker und die Schwingungsüberlagerung gestaltet die Spektren reichlich undurchsichtig. Daß es solche Schwingungen sind, welche die stärksten Linien begleiten, sieht man an der großen Änderung, welche die Lage dieser Linien erfährt, wenn man zu schwerem Kristallwasser übergeht. In der Eisenreihe gibt es auch ein schönes Beispiel für ein ausgesprochenes Molekülspektrum im Kristallgitter, nämlich das bekannte Spektrum des Permanganations. Hier hat man wie bei gasförmigen Atomen richtige Schwingungsbanden, in gleichen Abständen, welche der Schwingung der vier Sauerstoffatome gegen das zentrale Manganion entsprechen. Auch beim Bichromat-, Chromat-, Manganat- und Vanadation sind solche Schwingungsspektren beobachtet worden (TELLOW)<sup>1</sup>.

Das schönste Molekülbandenspektrum in festen Körpern liefert aber der Uranylkomplex  $\text{UO}_2^{++}$  in zahlreichen Salzen. Neben den klar als Schwingungen im  $\text{UO}_2^{++}$  zu erkennenden Wiederholungen gibt es noch eine Feinstruktur, die sich bei schwerem Kristallwasser stark ändert und die daher wohl einer Schwingung innerhalb eines Gebildes, das aus  $\text{UO}_2^{++}$  und dem umgebenden Wasser besteht, zuzuordnen ist. Die Schärfe dieser Linien spricht dafür, daß, wie man auch aus andern Gründen vermutet, bei oder vor Uran wieder eine Art seltene Erden unter Ausbau einer inneren unvollständigen Schale einsetzt. Aufklärung kann hier die Untersuchung der Salze der künstlichen Transurane bringen.

8. Bisher war nur von einheitlichen Kristallen die Rede. (Allerdings mußte aus technischen Gründen bereits das Spektrum des Permanganations in anderen Kristallen eingelagert untersucht werden, weil auch die dünnsten Kaliumpermanganatschichten noch zu stark absorbieren.) Außerordentlich mannigfaltig sind nun die Erscheinungen, wenn man Atome als kleine Verunreinigungen in fremde Gitter einlagert. Hier interessieren weniger die Spektren selbst, die, je nach der Art der eingelagerten Atome, einem der oben beschriebenen Typen angehören, als die Art ihrer Erzeugung. Bei diesen verdünnten Mischkristallen tritt nämlich in viel höherem Maß Fluoreszenz auf, d. h. die gleichartigen Atome in den reinen Kristallen wirken viel stärker im Sinn einer Zerstörung der Anregungsenergie. Diese «Resonanz» ist von der Löschung der Fluoreszenz freier Atome durch Stöße von andern Atomen her bekannt. Während reines Chromoxyd keinerlei Fluoreszenz zeigt, ist der Rubin, in welchem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  isomorph eingelagert ist, durch seine prachtvolle Fluoreszenz bekannt.

<sup>1</sup> K. H. HELLWEGE, Ann. Phys. 40, 529 (1941).

<sup>2</sup> R. TOMASCHEK, Erg. exakten Naturw. 20, 268 (1942).

<sup>1</sup> J. TELLOW, Z. phys. Chem. B 43 (1938, 1939).

Wenn das Leuchten längere Zeit nach der Anregung noch fort dauert, spricht man bekanntlich von *Phosphoreszenz*. Diese Erscheinung gehört als eine Eigenschaft der «Leuchtsteine» zu den am längsten bekannten Phänomenen der Lichterregung. Eine Aufklärung ist dadurch verzögert worden, weil man wegen ihres kräftigen Leuchtens zunächst sehr komplizierte Systeme, wie sie in den heutigen Leuchtfarben vorliegen, untersuchte und so zwar ein riesiges empirisches Material sammelte, das man aber nur schwer deuten konnte. Es ist das Verdienst von R. W. POHL<sup>1</sup> und seiner Schule, daß sie trotz der erschwerten Technik das Problem an ganz einfachen Systemen anpackten. Die einfachsten Stoffe sind wieder Alkalihalogenide, in denen aber nun ein kleiner Teil – einige Promille – der Alkaliionen durch einwertiges Thallium ersetzt ist. Neben den in fünf erwähnten Absorptionskontinua der Alkalihalogenide tritt nun eine neue dem  $Tl^+$ -Ion zukommende Absorptionsbande auf. Einstrahlung von Licht beider Absorptionsgebiete ruft die Fluoreszenz dieser  $Tl$ -Bande hervor, und zwar mit einem von der Wellenlänge unabhängigen Wirkungsgrad von etwa 50%, d. h. für jedes zweite absorbierte Lichtquant wird ein Lichtquant der  $Tl$ -Bande emittiert. Daneben aber tritt mit viel kleinerer Quantenausbeute auch noch Phosphoreszenz dieser Bande auf, aber nur bei Einstrahlung in die Grundgitterabsorption. Durch diese Einstrahlung entstehen offenbar langlebige angeregte Zustände, deren Absorptionsspektrum im langwelligen Spektralgebiet nachweisbar ist. Diese Zustände gehen zunächst ohne Ausstrahlung in den oberen Zustand des  $Tl$ -Ions über und von da unter Lichtausstrahlung in den Grundzustand. Strahlt man Licht von einer in das Absorptionsspektrum des angeregten Zustands fallenden Wellenlänge ein, so wird dieser Übergang beschleunigt, der Phosphor wird «ausgeleuchtet». Offenbar kommt durch diese Absorption ein höherer, aber kurzlebiger Anregungszu-

stand heraus, von dem der Übergang wieder in den oberen Zustand des  $Tl^+$ -Ions führt. Die Anregung des Leuchtens durch Absorption im Kontinuum der Grundsubstanz ist für alle Phosphore kennzeichnend; daß diese Absorption zu einem angeregten Zustand des Aktivatoratoms führt, ist nach dem Schema der Abbildung nicht verwunderlich, da ja das angehobene Elektron zu allen Gitterbausteinen gleichermaßen gehört. Die dabei zutage tretende, nicht mechanisch zu beschreibende Energiefortleitung zum Aktivatoratom ist vielleicht eine weitere grundlegende Quantenerscheinung, die mit den allgemeinen Prinzipien der Quantenmechanik durchaus im Einklang steht und vielleicht neue Erklärungsmöglichkeiten bisher rätselhafter biologischer Vorgänge liefert.

Wegen der praktischen Anwendungsmöglichkeiten für Leuchtschirme aller Art, ist ein ungeheures empirisches Material über kompliziertere Phosphore, z. B. Zinksilikat mit Mn als Aktivator, Zinksulfid mit den verschiedensten Fremdatomen, gesammelt. Diese Untersuchungen mußten für technische Zwecke durchgeführt werden, für die wissenschaftliche Aufklärung der Vorgänge sind sie aber zu verwickelt gebaut.

9. Wenn man das ganze Gebiet überschaut, so kann man sagen, daß man auch die Kristallspektren als die kompliziertesten aller Spektren in ihren wesentlichen Zügen zu verstehen gelernt hat und es darf vielleicht erwähnt werden, daß diese Arbeiten, die kaum je eine technische Bedeutung haben werden, wohl aber erkenntnismäßigen Gewinn darstellen, zu einem großen Teil in den beiden Göttinger Instituten durchgeführt wurden, zu einer Zeit, da man eine physikalische Arbeit in weiten Teilen der Welt nach der Zahl der Menschen, die man damit töten kann, wertete und noch wertete.

#### Summary

Coloured crystals absorb light in narrow spectral regions. In recent years it has been possible to discover the structure of such crystals by means of absorption lines.

<sup>1</sup> R. W. POHL, *Einführung in die Optik* (Springer, Berlin 1940), S. 275.