

BERICHT ÜBER DIE TRIBOLUMINESZENZ.

Von Max Trautz.

1. Historische Bemerkungen.

Daß beim Reiben, Kratzen, Zerstoßen, Zerschneiden mancher festen Körper ein Leuchten auftritt, ist eine sehr alte Beobachtung. Lange Zeit und auch jetzt noch vielfach hat man alle diese Erscheinungen, die in Lichtentwicklung bei mechanischer Einwirkung auf feste Körper bestehen, unter dem Namen Tribolumineszenz zusammengefaßt. Dies ist unzweckmäßig (z. T. auch unrichtig), denn ein großer Teil davon ist anderen, z. T. schon früher geprägten Sammelbegriffen unterzuordnen. Doch gibt es andererseits auch eine wohl abgegrenzte Gruppe von Erscheinungen, bei denen dies nicht möglich ist, die einander außerordentlich ähnlich sind und die man zweckmäßig nunmehr als Tribolumineszenz-Phänomene zusammenfaßt.

Sie wurden von den Glühphänomenen, die man an festen Körpern auch durch rein mechanische Einwirkungen erzeugen kann und die in den Steinschleifereien einen prächtigen Anblick bieten, zum ersten Mal geschieden in der grundlegenden Arbeit von *E. Wiedemann*⁶³⁾ aus dem Jahr 1888, worin der Name Tribolumineszenz für das in Rede stehende Gebiet vorgeschlagen wurde. Die von *H. Rose*⁵⁰⁾ 1841 entdeckte Eigenschaft gewisser Präparate, mit der Zeit ihre Tribolumineszenz-Fähigkeit mehr und mehr einzubüßen, die sogenannte temporäre Tribolumineszenz wurde 1895 von *W. J. Pope*⁷²⁾ näher untersucht. Er fand auch, daß piezoelektrische Erregbarkeit im engeren Sinn, also Hemiedrie oder Hemimorphie nicht vorhanden zu sein brauchen, damit ein Stoff tribolumineszent ist, und ferne, daß die Inaktivierung, der Verlust der Tribolumineszenz-Fähigkeit nicht von einer Änderung der optischen Eigenschaften der betreffenden Kristalle begleitet zu sein braucht. Diese zwei Tatsachen sind von großer Wichtigkeit für die Erklärung der Tribolumineszenz. Im selben Jahr, wo diese wichtige Arbeit erschien, entdeckte *E. Bandrowski*⁶⁶⁾, daß bei plötzlicher kristallinischer Fällung gewisser Salze ein Lichtschimmer sich zeigt, die sog. Tannungslumineszenz, die wahrscheinlich auch als Tribolumineszenz niederfallender Kristalle anzusehen ist. Außerdem wies *A. Andreocci*^{70,71,82)} darauf hin, daß die von ihm untersuchten Santoninderiva-

te in hohem Maße die Erscheinungen der Unterkühlbarkeit und Übersättigung zeigten. Die große Vorbereitung der Tribolumineszenz zeigte *L. Tschugaeff*⁸⁰⁾ 1901, indem er sie an über 500 chemischen Verbindungen nachwies. Dabei fand er, daß sie in einem gewissen Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung der Stoffe steht. Anorganische Stoffe waren selten, aliphatische häufiger, aromatische am häufigsten tribolumineszent. In der Erkenntnis genetischer Einflüsse war es von Belang, namentlich was temporär tribolumineszente Kristalle anbetrifft, daß *Trautz* und *Schorigin*¹⁰⁷⁾ den Nachweis führten, daß das Leuchten bei der Kristallisation, die Kristallolumineszenz, eine spontan erregte Tribolumineszenz sein. Dabei zeigten sich erhebliche Widersprüche gegen die Ergebnisse Tschugaeffs und auch der neuen Resultate untereinander, die durch die Versuchsergebnisse von *D. Gernez*¹¹³⁾ noch bekräftigt wurden. Sie zeigten, daß Tribolumineszenz sehr oft keine Eigenschaft bestimmter Stoffe, sondern nur individuell vorliegender Proben davon ist und von der Entstehungsweise dieser Proben im höchsten Maße abhängt.

Im folgenden wird möglichst vollständig die Literatur des Gebiets angeführt. Dabei sei betont, daß in den Abhandlungen noch bis in die neueste Zeit sehr oft keinerlei Scheidung dessen, was wir Tribolumineszenz nennen wollen, und anderen Phänomenen durchgeführt ist.

Leider sind mir nicht alle die zitierten Abhandlungen im Original zugänglich gewesen.

Literatur.

¹⁾*Ch. Mentzel*. Lapis Bonon. In obscuro lucens. Bielefeldiae. (1675)

²⁾*R. Boyle*. Opera varia Genevae. Vol. 1. S. 153-168. (1680)

³⁾*J. Bernouilli et J. Cassini*. Hist. de l'acad. Roy. D. sc. Paris S. 1-3. (1707)

⁴⁾*F. Hauksbee*. Phys. Mech. Exper. On various subjects. London. R. Brugis. S. 194. (1709)

⁵⁾*W. Homberg*. Mém. De l'acad. roy. de Paris. S. 445-448 (1730)

⁶⁾*P. van Muschenbroek*. Tent. Experim. Natural. Captor. In acad. Del cimento. Lugduni Batavor. apud H. Verbeck. Pars II. S. 185 (1731)

⁷⁾*Ch. F. du Fay*. Hist. de l'acad. roy de Paris. Mém. S. 347-372. (1735)

⁸⁾*J.F. Henekl*. Kleine miner. u. chem. Schriften. Dresden u. Leipzig. S. 99. (1744)

- ⁹⁾*F. Hofmann*. Erfahr. v. Leucht. d. Scharfenberger Blende. Hamb. Mag. S. 288. 441. (1750)
- ¹⁰⁾*J.H. Pott*. Chem. Untersuch. 2. Aufl. Forts. S. 39. Berlin. Voss. (1757)
- ¹¹⁾*B. Wilson*. A Series of exper. relat. to phosphori. London. S. 92. (1775)
- ¹²⁾*H.F. Delius*. Crells neues chem. Arch. 3. S. 265-267. (1785)
- ¹³⁾*Schönwald*. Crells chem. Ann. 2. S. 50 (1786)
- ¹⁴⁾*Pickel*. Taschenbuch f. Scheidekünstler u. Apotheker. Weimar. S. 55. (1787)
- ¹⁵⁾*J.A. Giobert*. Journ. de phys. 36. S. 256. (1788)
- ¹⁶⁾*J.A. Giobert*. Rozier obs. s. la phys. 36. S. 256-262. (1790)
- ¹⁷⁾*D. de Dolomieu*. Rezier observ. s. la phys. 39. S. 3-10. (1791)
- ¹⁸⁾*Schiller*. Taschenbuch f. Scheidekünstler u. Apotheker. Weimar. S. 54. (1791)
- ¹⁹⁾*Razoumowski* nach *Wedgewood*. Phil. Trans. 1792. 1. S. 28-47. (1792)
- ²⁰⁾*De Saussure fils*. Rozier observ. s. la phys. 40. S. 160-173. (1792)
- ²¹⁾*Th. Wedgewood*. Phil. Trans. 1792. 1. S. 28-47. 270-282. (1792)
- ²²⁾*De Bournon*. Phil. Trans. 180. II. S. 233-326. (1802)
- ²³⁾*J.Ph. Dessaignes*. Delaméth. J. de phys. 68. S. 444-467. 69. S. 5-35. (1809)
- ²⁴⁾*J.Ph. Dessaignes*. Deleméth. J. de phys. 73, S. 41-53. (1811)
- ²⁵⁾*P. Heinrich*. Die Phosphoreszenz der Körper. Nürnberg. (1811-1820)
- ²⁶⁾*J.Ph. Dessaignes*. Delameth. J. de phys. 74. S. 101-120. 173-193. (1812)
- ²⁷⁾*C.H. Pfaff*. Schweiggers J. f. Chem. u. Phys. 15. S. 275-276. (1815)
- ²⁸⁾*K.W. Scheele*. Schwed. Abh. 34. S. 194
- ²⁹⁾*Callaud d'Annecy*. Répert. de Pharm. 16. S. 117
- ³⁰⁾*Kastner*. Repert. f. Pharm. 12. S. 428-429. (1821)
- ³¹⁾*Sager*. Arch. d. Apoth.-Ver. i. nördl. Deutschl. V. R. Brandes. 36. S. 274. (1822-1831)

- ³²⁾*J. Hart.* Schweiggers J. f. Chem. u. Phys. 39. S. 251-254. (1823)
- ³³⁾*J.S.C. Schweigger.* J. f. Chem. u. Phys. 39. S. 231-250. (1823)
- ³⁴⁾*Döbereiner.* J. f. Chem. u. Phys. 41. S. 221-222. (1824)
- ³⁵⁾*H.W. Büchner.* J. f. Chem. u. Phys. 41. S. 222-239. (1824)
- ³⁶⁾*J.C.S. Schweigger.* J. f. Chem. u. Phys. 40. S. 22-24. (1824)
- ³⁷⁾*Dumas u. Pelletier.* J. f. Chem. u. Phys. 40. S. 84-85. (1824)
- ³⁸⁾*F. Goebel.* J. f. Chem. u. Phys. 40. S. 257-258. (1824)
- ³⁹⁾*J.C.S. Schweigger.* J. f. Chem. u. Phys. 40. S. 271-279. (1824)
- ⁴⁰⁾*Hermann.* Jahrb. f. Chem. u. Phys. 40. S. 75. (1824)
- ⁴¹⁾*F. Woehler.* Jahresb. 4. S. 44 (1825)
- ⁴²⁾*J. Berzelius.* Jahresb. 5. S. 41. (1826)
- ⁴³⁾*Jonas.* Arch. d. Apoth.-Ver. i. nördl. Deutschl. v. R. Brandes. 17. S. 251
- ⁴⁴⁾*M. Wyruboff.* Bull. de la soc. miner. de France 6. S. 61
- ⁴⁵⁾*Pontus.* Journ. des sciences phys. et chem. de M. de Fontenelle. (1833)
- ⁴⁶⁾*H. Rose.* Pogg. Ann. 35. S. 481. (1835)
- ⁴⁷⁾*Ad. Pleischl.* Baumgartners Z. f. Phys. 3. S. 220-222. (1835)
- ⁴⁸⁾*E. Stieren.* Pharm. Centralblatt. 1836. S. 400. (1836)
- ⁴⁹⁾*R. Böttger.* Lieb. Ann. 33. S. 342. (1840)
- ⁵⁰⁾*H. Rose.* Pogg. Ann. 52. S. 443-585. (1841)
- ⁵¹⁾*J. Schneider.* Pogg. Ann. 96. S. 282-287. (1855)
- ⁵²⁾*F. Penny.* Phil. Mag. (4). 10. S. 401-406. (1855)
- ⁵³⁾*E. Becquerel.* Ann. chim. et phys. (3). 55. S. 5-119. (1859)
- ⁵⁴⁾*T.L. Phipson.* C. R. 50. S. 316-317. (1860)
- ⁵⁵⁾*Tuson.* Chem. News. Aug. (1860)
- ⁵⁶⁾*v. Reichenbach.* Pogg. Ann. 112. S. 459. (1861)
- ⁵⁷⁾*E. Becquerel.* La Lumière, ses causes et ses effets. Paris. Didot frères. (1867)

- ⁵⁸⁾*T.L. Phipson*. Phosphorescence. London. 2. thous. (1870)
- ⁵⁹⁾*J. Nöggerath*. Pogg. Ann. 150. S. 325-331. (1873)
- ⁶⁰⁾*H.C. Lewis*. Science. 3. S. 267. (1884)
- ⁶¹⁾*F. Kraft*. Ber. d. D. Chem. Ges. 21. S. 2265-2271. (1888)
- ⁶²⁾*O. Lehmann*. Molekularphysik. I. S. 217. (1888)
- ⁶³⁾*E. Wiedemann*. Pogg. Ann. 34. S. 449. (1888)
- ⁶⁴⁾*J. Reuland*. Ber. d. D. Chem. Ges. 22. S. 3011-3019. (1889)
- ⁶⁵⁾*P. Gucci e. G. Grassi-Cristaldi*. Gazz. Chim. 22. I. S. 1-55. (1892)
- ⁶⁶⁾*E. Bandrowski*. Z. f. phys. Chem. 15. S. 323. (1894)
- ⁶⁷⁾*G. Wiedemann*. Die Lehre von der Elektrizität. 1. Aufl. II. S. 390-443. (Abschnitt von Hankel verfaßt) (1894)
- ⁶⁸⁾*E. Bandrowski*. Z. f. phys. Chem. 17. S. 256. (1895)
- ⁶⁹⁾*E. Wiedemann u. G. C. Schmidt*. Wied. Ann. 54. S. 604-625. (1895)
- ⁷⁰⁾*A. Andreocci*. Gazz. chim. 25. I. S. 452-568. (1895)
- ⁷¹⁾*A. Andreocci*. Atti d. Reale Accad. Dei Lincei. (5a) 2. S. 68. (1895)
- ⁷²⁾*W.J. Pope*. Trans. Chem. Soc. 67. S. 985-990. (1895)
- ⁷³⁾*W.J. Pope*. Zeitschr. f. Kristallogr. 25. S. 567-571. (1896)
- ⁷⁴⁾*W. Arnold*. Zeitschr. f. Kristallogr. 27. S. 92-93. (1896)
- ⁷⁵⁾*F. Newall*. Cambr. Proc. 9. S. 295-302. (1896)
- ⁷⁶⁾*L. Brugnatelli*. Zeitschr. f. Kristallogr. 27. S. 78-90. (1897)
- ⁷⁷⁾*M. Roloff*. Zeitschr. f. phys. Chem. 26. S. 337-361. (1898)
- ⁷⁸⁾*J. Burke*. Nature. 58. S. 533. (1898)
- ⁷⁹⁾*J. Burke*. Rep. Brit. Ass. S. 810. (1898)
- ⁸⁰⁾*W.J. Pope*. Nature. 59. S. 618-619. (1899)
- ⁸¹⁾*Th. Steel*. Nature. 59. S. 295-296. (1899)
- ⁸²⁾*A. Andreocci*. Gazz. Chim. 29. I. S. 516-519. (1899)
- ⁸³⁾*F. Richarz*. Ber. d. natw. Ver. Zu Greifswald. Febr. (1899)

- ⁸⁴⁾*A.S. Herschel*. Nature 60. S. 29. (1899)
- ⁸⁵⁾*H. Decker*. Ber. d. D. Chem. Ges. 33. S. 2277-2278. (1900)
- ⁸⁶⁾*L. Tschugaeff*. Ber. d. D. Chem. Ges. 34. S. 1820. (1901)
- ⁸⁷⁾*J. Dewar*. Proc. Roy. Soc. 68. S. 360-366. (1901)
- ⁸⁸⁾*H. Becquerel*. C. R. 133. S. 199-201. (1901)
- ⁸⁹⁾*J. Precht*. Phys. Z. 3. S. 457-459. (1902)
- ⁹⁰⁾*Rinne*. Centralbl. F. Miner. 1902. S. 262-266. (1902)
- ⁹¹⁾*H. Church*. Chem. News. 85. S. 276. (1902)
- ⁹²⁾*H. Kayser*. Handb. d. Spektroskopie. II. S. 213. IV. (1902)
- ⁹³⁾*G. Schwarz*. Fortschr. D. Phys. 59. 2. S. 452. (1903)
- ⁹⁴⁾*H. Becquerel*. C.R. 137. S. 629-634. (1903)
- ⁹⁵⁾*Th. Tommasina*. C.R. 137. S. 745-747. (1903)
- ⁹⁶⁾*C.S.St. Webster*. Chem. News. 88. S. 84. (1903)
- ⁹⁷⁾*W. Trenkle*. Ber. d. natw. Ver. zu Regensburg. (1903-1904)
- ⁹⁸⁾*W.G. Levison*. Science (2). 19. S. 826-827. Fortschr. d. Phys. 60.2.S. 559. (1904)
- ⁹⁹⁾*P. Höring*. Ber. d. D. Chem. Ges. 37. S. 1556. (1904)
- ¹⁰⁰⁾*H. Baumhauer*. Phys. Z. 5. S. 289. (1904)
- ¹⁰¹⁾*M. Seddig*. Z. f. wiss. Phot. 2. S. 292-294. (1904)
- ¹⁰²⁾*E.P. Perman*. Nature. 70. S. 424. (1904)
- ¹⁰³⁾*R. Schenck u. F. Mihr*. Ber. d. D. Chem. Ges. 37. S. 3464-3467. (1904)
- ¹⁰⁴⁾*M. Trautz*. Z. f. Elektrochemie. S. 594. Z. f. wiss. Photo. 2. S. 217-223. (1904)
- ¹⁰⁵⁾*L. Tschugaeff*. Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 36.S. 1245-1253. (1904)
- ¹⁰⁶⁾*L. Tschugaeff*. Abstr. Journ. Chem. Soc. 3. 1905. S. 132. (1905)
- ¹⁰⁷⁾*M. Trautz u. P. Schorigin*. Z. f. wiss. Phot. 3. S. 80-90. (1905)

- ¹⁰⁸⁾*P. Schorigin*. Die Lichterscheinungen während der Kristallisation und die temporäre Tribolumineszenz. Inaug.-Diss. Freiburg i. B., Speyer u. Kärner. (1905)
- ¹⁰⁹⁾*M. Trautz*. Z. f. phys. Chem. 53. S. 1-115. (1905)
- ¹¹⁰⁾*M. Guinchant*. C.R. 140. S. 1101-1170. (1905)
- ¹¹¹⁾*D. Gernez*. C.R. 140. S. 1134. 1234. (1905)
- ¹¹²⁾*W. Wernadsky*. Bull. Acad. St. Pétersbourg. 1906. S. 49. (1906)
- ¹¹³⁾*A. Karl*. C.R. 144. S. 841-843. (1907)
- ¹¹⁴⁾*A. Karl*. C.R. 146. S. 1104-1106. (1908)
- ¹¹⁵⁾*D. Gernez*. Ann. de chim. et de phys. (8). 15. S. 516-556. (1908)
- ¹¹⁶⁾*M. Trautz*. Phys. Z. 10. S. 255-258. (1909)
- ¹¹⁷⁾*B. Lindener*. Bull Acad. St. Petersburg. 1909. S. 981-986. (1909)

2. Allgemeiner Teil.

Definition von Tribolumineszenz und Abtrennung ähnlicher Erscheinungen.

Sendet ein Körper von bestimmter Temperatur Strahlung irgendwelcher Schwingungszahl aus, so tut er dies entweder infolge der ihm eigenen Temperatur allein – dann heißt die Strahlung reguläre oder reine Temperaturstrahlung – oder es spielen sich in dem Körper oder in seiner Umgebung nicht rein thermische Vorgänge ab, denen die Strahlungsenergie entstammt. So können mechanische, elektrische oder chemische Vorgänge stattfinden, die sich an der Erzeugung der Strahlung beteiligen, mit deren Änderung sich also die Art der Strahlung verändert. Sie werden allmählich aufhören, wenn wir den Körper völlig von der Außenwelt abschließen. Er wird sich dann noch eine Zeit lang verändern, schließlich aber in einen Ruhezustand übergehen. Da alsdann in seinem Gehäuse weder mechanische, noch elektrische, noch chemische Veränderungen vor sich gehen – in summa verändert sich überhaupt nichts mehr darin – so muß auch die Strahlung in dem Raum stationär geworden sein. Ihre Beschaffenheit hängt dann bloß noch ab von der Natur des Mediums, worin sie sich bewegt, und von der Temperatur der Körper, die sie aussenden, nicht aber von ihrer sonstigen Beschaffenheit. Dann liegt reine Temperatur-

strahlung vor. Für sie und nur für sie gilt das thermodynamische Grundgesetz der Strahlung, das Kirchoffs Namen trägt. Es enthält verschiedene Teilsätze, von denen manche auch für andere Strahlung gelten können. Das ausschließlich die reine Temperaturstrahlung kennzeichnende läßt sich in die Worte fassen:

Das Emissionsvermögen jedes Körpers für Strahlung beliebiger Schwingungszahl dividiert durch sein Absorptionsvermögen für Strahlung derselben Schwingungszahl hängt nur ab von seiner Temperatur und dem Medium, worin die Strahlung emittiert wird, nicht aber von der Natur des Körpers.

Das Emissionsvermögen definiert man als die von der Flächeneinheit nach außen in der Zeiteinheit emittierte Strahlungsenergie.

Das Absorptionsvermögen ist das Verhältnis der vom Körper aufgenommenen in Wärme verwandelten Strahlungsenergie zu der insgesamt einfallende. Es ist also für einen vollkommen absorbierenden Körper = 1. Dieser absorbiert die ganze auf ihn einfallende Energie. Man nennt ihn auch wohl vollkommen schwarz. Er muß also nach dem Kirchhoffschen Gesetze unter allen Körpern gleicher Temperatur in jedem Spektralbereich die größtmögliche Intensität der reinen Temperaturstrahlung aufweisen. Nimmt man nun die physiologische Erfahrungstatsache hinzu, daß ein schwarzer Körper in Luft dem menschlichen Auge erst dann sichtbar wird, wenn seine Temperatur mindestens 360 °C beträgt, so folgt, daß überhaupt kein Körper von tieferer Temperatur sichtbare Temperaturstrahlung aussenden kann.

Es gibt Körper, denen man keine bestimmte Temperatur mehr zuschreiben kann, z. B. ein turbulent strömendes Gas oder ein sehr rasch explodierendes Gas; wo aber ein Körper Temperatur hat, da sendet er mindestens u. a. reine Temperaturstrahlung aus. Seine Emission besteht nur aus reiner Temperaturstrahlung, wenn sein Emissionsvermögen dividiert durch sein Absorptionsvermögen gleich dem Emissionsvermögen eines vollkommen schwarzen Körpers von gleicher Temperatur im selben Medium ist.

Oftmals kommt es aber vor, daß sich darüber noch andere Strahlung lagert, für die die oben gegebene Form des Kirchhoffschen Satzes nicht gilt. Jede derartige Strahlung bezeichnet man nach E. Wiedemanns Vorschlag als Lumineszenz oder auch als irreguläre Strahlung. Körper, die sie aussenden, heißen allaktin im Gegensatz zu den bisher betrachteten thermaktinen.

Ein Körper kann lumineszieren, ohne daß seine Emission die des gleich-temperierten schwarzen Körpers erreicht. Er kann auch lumineszieren, wenn seine Emission die des schwarzen Körpers übertrifft. Findet dies unterhalb von 360 °C statt, liegt die Strahlung im sichtbaren Spektrum und ist sie intensiv genug, so kann man davon Gebrauch machen, daß thermaktive Körper unterhalb etwa 360 °C keine sichtbare Eigenstrahlung haben. Ist nämlich (unter 360 °C) die Eigenstrahlung eines Körpers sichtbar, so beweist dies, daß er luminesziert. In anderen Temperaturgebieten oder Spektralgebieten Lumineszenz nachzuweisen, erfordert quantitative Anwendung des Kirchhoffschen Gesetzes und fast stets komplizierte Messungen. Lumineszenz kann erzeugt werden durch Körper, die gleichzeitig Strahlung anderer Schwingungszahl empfangen – *Fluoreszenz* – oder schon früher empfangen haben – *Phosphoreszenz*; beides zusammen nennt man *Photolumineszenz*. Lumineszenz kann auch stammen von Körpern, an denen elektrische Veränderungen vor sich gehen – *Elektrolumineszenz* – oder die sich chemisch verändern – *Chemilumineszenz* – oder endlich beim mechanischem Einwirken auf manche Körper – *Piezolumineszenz*, *Kristallolumineszenz*, *Tribolumineszenz* -. Die letztere Gruppe allein wird uns im folgenden beschäftigen. Mindestens die zwei letzterwähnten Teile davon scheinen elektrischen Ursprungs und auch nur z. B. Lumineszenz zu sein.

Piezolumineszenz wird erregt durch plötzliche Kompression von Flüssigkeiten ²⁶⁾, auch durch rasche Entspannung von Gasen.⁷⁵⁾ Das sog. Windbüchsenlicht gehört nicht hierher, da es teils Chemilumineszenz, teils elektrostatischen Ursprungs ist. Gleichfalls elektrostatischer Natur ist wohl allgemein das Leuchten geriebener oder gestoßener amorpher Körper. Man vermeidet hier zweckmäßig die Bezeichnung Tribolumineszenz.

Tribolumineszenz ist Licht, das entsteht durch Kratzen, Stoßen, Zerreiben und Zerschneiden von Kristallen. Wesentlich ist dabei Zerreißen des Körpers. Die so definierte Tribolumineszenz trüge besser den von P. Heinrich²⁵⁾ benützten Namen „Trennungslicht“.

Geschieht die Beschädigung der Kristalle von selbst bei ihrem Wachstum, so nennt man diese spontan erregte Tribolumineszenz Kristallolumineszenz.

Unsere Definition der Tribolumineszenz umfaßt noch Erscheinungen, die einesteils keine Lumineszenz sind, anderenteils zwar dieser angehören, aber teils der Elektrolumineszenz, teils der Photolumineszenz. Diese wollen wir erst im folgenden noch entscheiden, um einen zweckmäßigen Sammelbegriff zu gewinnen.

Wir scheiden zunächst alle Phänomene aus, die als reine Temperaturstrahlung bzw. als Glühphänomene anzusehen sind.

Es ist demnach keine Tribolumineszenz, wenn ein Körper durch Reibung oder Stoß, wenn auch nur zum kleinsten Teil, nämlich an seiner Oberfläche, zum Glühen erhitzt ist. Man beobachtet dies meist nur bei schlechten Wärmeleitern. Denn Metalle leiten die Wärme so rasch ab, daß meist Glühtemperatur nicht erreicht wird. Auch sind die meisten Metalle so plastisch, daß ein Teil der Stoßenergie zur plastischen Deformation molarer Massen und nicht zur Zerreißung oder Schwingungserregung in molekularen Massen aufgewandt wird. Weiche Körper zeigen denn auch, selbst wenn sie schlechte Wärmeleiter sind, nicht leicht oder doch viel seltener diese Glühphänomene durch Reiben. Wogegen man sie an sehr harten Stoffe, Quarz, Halbedelsteinen und Edelsteinen in den Steinschleifereien in prachtvoller Weise beobachten kann.

Es kann aber auch vorkommen, daß die Temperatur eines Körpers an keiner Stelle durch Reibung oder Stoß über 360° steigt und das trotzdem Licht auftritt. Es ist dann zwar als Lumineszenz zu bezeichnen, braucht aber noch keine Tribolumineszenz zu sein in unserem Sinn.

So kann z. B. Photolumineszenz sein.

Bestrahlt man einen Körper und bewahrt ihn bis zum Abklingen der Phosphoreszenz im Dunkeln auf, so kann man ihn häufig wieder zum Leuchten bringen, ohne ihn von neuem zu bestrahlen, indem man ihn erwärmt. So erregte Photolumineszenz heißt Thermolumineszenz. Da durch Zerreiben, Zerdrücken, Zerbrechen oft die hierzu nötige Wärme geliefert wird, so kann eine scheinbare Tribolumineszenz oft auch Thermolumineszenz sein. Will man sie bei Tribolumineszenz-Versuchen vermeiden, so daß man den auf Tribolumineszenz zu prüfenden Körper vorher mit Infrarot bestrahlen, am sichersten aber mehrere Monate im Dunkeln aufbewahren.

Übrigens ist das Aussehen der Thermolumineszenz von dem der Tribolumineszenz ganz verschieden. Letztere besteht geradezu aus Funken, erstere aus einem über größere Flächen verteilten, matten Schein.

Vorbelichtung eines auf Tribolumineszenz zu prüfenden Stoffes kann auch zu einer Täuschung durch *Druckphosphoreszenz*⁹²⁾ führen. Im Gegensatz zur Piészolumineszenz bleibt sie ohne Vorbelichtung aus. Sie entsteht auf folgende Weise. Erregt man einen Erdalkalisulfidphosphor durch geeignete Bestrahlung z. B. zu grüner Phosphoreszenz, läßt ihn dann abklingen, bis er nur noch ganz schwach leuchtet, und übt dann, etwa mit einem Pistill, einen starken Druck auf eine Partie des Phosphors aus, so leuchtet er an

der getroffenen Stelle zunächst hell auf. Dann wird sie dunkel und hart, wie man bei Tageslicht sehen kann, eine rötliche Farbe angenommen. Derartige Druckflecke zeigen i. allg. die Komplementärfarbe des leuchtenden ungedrückten Phosphors. Die gedrückte Stelle wird durch neue Belichtung nicht mehr oder nur noch schwach zur Phosphoreszenz mit der Komplementärfarbe erregt. Erhitzt man den Phosphor stark, so verschwindet die Druckfärbung und die Druckstellen sind wieder phosphoreszenzfähig. Dadurch unterscheidet sich diese Druckphosphoreszenz sehr wesentlich von dem, was wir hier Tribolumineszenz nennen. Denn bei der Tribolumineszenz ist erstens Vorbelichtung wirkungslos und zweitens kann zwar Zerdrücken zu Pulver schließlich eventl. die Leuchtfähigkeit zerstören, aber sie kann durch bloßes Erhitzen nicht wieder hergestellt werden.

Schließlich scheiden wir noch alle die Leuchterscheinungen aus, die durch Reibungselektrizität an den Kristallen hervorgebrachte elektrische Entladungen sind. Daß geriebene Körper elektrisch leuchten können, sah schon *O. v. Guericke*⁹²⁾, als er die Schwefelkugel seiner Elektrisiermaschine im Dunkeln rieb. Viele Leuchterscheinungen an Diamant, Zinkblende u. dgl. sind zweifellos solche Elektrolumineszenz. Sie sind dadurch charakterisiert, daß ein heller Schein auf den elektrischen Flächen liegt oder büschelartig davon ausstrahlt. Es sind aber keine Funken zu bemerken, deren Bahn *in* den Kristallen verläuft. Das Licht geht nur von der Oberfläche aus, der leuchtende Körper ist mit Elektrizität vom einen, der geriebene mit Elektrizität vom entgegengesetzten Vorzeichen geladen. *Tribolumineszenz nennen wir zweckmäßig die Funken, die beim Drücken oder sonstigen, mechanischen Beschädigen von Kristallen in diesen auftreten.*

3. Die Eigenschaften tribolumineszenter Kristalle.

a) Entstehung und Darstellung tribolumineszenter Kristalle. Wachstumsgeschwindigkeit

Wir betrachten zunächst die Kristallisation geschmolzener, einheitlicher Stoffe. Solche Schmelzen lassen sich bei sorgfältiger Fernhaltung von Kristallkeimen oft weit unterkühlen. Doch bietet die Festlegung der metastabilen Grenze, bei der spontan Bildung dieser Keime stattfindet, bis jetzt die größten experimentellen Schwierigkeiten. Tammann hat gezeigt, daß bei Unterschreitung des Schmelzpunktes, mit wachsender Unterkühlung sich Kristallkeime bilden, deren Zunahme an Zahl und Größe mit sinkender Temperatur rasch anwächst, in einem kleinen Bereich nahe konstant bleibt und dann sehr rasch auf nahezu Null absinkt. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle wird, mindestens z. T. durch die Geschwindigkeit ihrer

Orientierung am Keim gegeben sein. Sind die Kristallindividuen so groß geworden, daß sie zusammenstoßen, so kann dies zu Störungen der Ausbildung und zum Zerschneiden der einzelnen Kristalle führen. Bedenkt man ferner, daß bei der Kristallisation i. allg. Wärme frei wird, so ist klar, daß hierdurch in der Umgebung wachsender Kristalle einzelne Teile der Schmelze andere Temperaturen haben müssen als andere Teile. Also wird die Dichte von Ort zu Ort variieren. Also wird die Schwere zu Strömungen führen.

Temperaturinhomogenität rings um den Kristall führt zur Anlagerung von Schichten, deren gleichzeitig abgelagerte Partien verschiedenen Dampfdruck und also etwas verschiedenen Schmelzpunkt haben. Es ist nun einigermaßen wahrscheinlich, daß an der Grenzfläche der Kristalle, wo das Wachsen der Kristalle stattfindet, zwischen der festen Substanz und der ihr direkt anliegenden Flüssigkeitsschicht jeweils Gleichgewicht besteht. Nimmt man nun an, daß die oben erwähnten Strömungen zu geringen Unregelmäßigkeiten im inneren Gefüge der Kristalle führen, und dies ist recht wahrscheinlich, so ergibt sich zugleich, daß sie von Ort zu Ort rasch wechseln werden und daher optisch nicht nachweisbar zu sein brauchen. Da die Temperatur der Kristallumgebung nach Beendigung des Wachstums sich ausgleicht, so müssen sich dann die Unregelmäßigkeiten im Gefüge in Spannungen äußern, die sich mit der Zeit namentlich bei höheren Temperaturen ausgleichen können. Sie werden das aber schwerlich bei nicht sehr plastischen Kristallen in absehbarer Zeit tun und werden bis dahin im Stande sein, piezoelektrische Erregung hervorzubringen, eventl. Auch ohne Gegenwart von Axensymmetrie⁶⁷⁾, d. h. auch bei „isotropen“ Kristallen. Durch Zerdrücken solcher Kristalle wird man also elektrischen Funken erhalten in manchen Fällen und bei unsymmetrischen Kristallen wird das erst recht der Fall sein. In der Tat beobachtet man um so häufiger Tribolumineszenz, je weniger symmetrisch die untersuchten Kristalle sind.

Kristallisation aus Lösungen weist ähnliche Beziehungen zur Übersättigung auf. Keimzahl und Wachstumsgeschwindigkeit hängen hier ähnlich von der Temperatur ab. Die Wachstumsgeschwindigkeit hängt aber nicht bloß von der Orientierungsgeschwindigkeit der Teilchen am Kristall ab, sondern auch noch von der Geschwindigkeit, womit der kristallisierende Stoff aus der Lösung herzuwandert – dies braucht z. T. wegen der Adsorptionsschicht nicht die gewöhnliche Diffusionsgeschwindigkeit zu sein – und außerdem von der Geschwindigkeit, womit er sich aus der Form, in der gelöst ist, chemisch umwandelt in die Kristallsubstanz. Es sei hier nur u.a. an die Dehydratation von Ionen erinnert. Zu der durch die Kristallisationswärme (hier Lösungswärme) herbeigeführten lokalen Temperatur –

und damit auch Löslichkeitsinhomogenität tritt hier noch die Konzentrationsinhomogenität, wie sie abhängt von Diffusion, Adsorption und chemischer Umwandlung gelöster in Kristallsubstanz. Man wird also ebenfalls i. allg. „gespannte“ Kristalle erhalten müssen. Hier werden i. allg. auch Reste von Mutterlauge in den Kristallen sich vorfinden, die beim Erhitzen unter Dekrepitation entweichen, wie das schon lange bekannt ist.

Fassen wir alle diese Überlegungen zusammen, so kommen wir zu der Vorstellung, daß kein wirklicher Kristall prinzipiell in sich im völligen Gleichgewicht sein kann und zwar bei keiner Temperatur, bei der seine Moleküle an feste Lagen gebunden sind. Solches wird vielmehr nur stattfinden bei einem Kristall, der ganz entsprechend unseren sonstigen thermodynamischen Vorstellungen unendlich langsam gewachsen ist in einem Gebiet völlig homogener Temperaturen und Konzentration, so daß in jedem Moment der Kristall und seine Umgebung in sich im Gleichgewicht war. Einen solchen Kristall kann man als einen idealen Kristall bezeichnen. Nicht ideale Kristalle, und das sind alle wirklichen Kristalle, müssen gespannt und durch Mutterlauge oder sonstige Fremdstoffe verunreinigt sein. Daher sind prinzipiell in allen, mindestens in allen frischen, nicht plastischen Kristallen auch piezoelektrische Spannungen vorhanden – isolierende Kristalle vorausgesetzt, - die durch äußeren Anstoß noch weiter vergrößert oder direkt durch Aufreißen der Kristalle ausgelöst werden könne.

b) Aussehen der Tribolumineszenz.

Die Tribolumineszenz besteht in offenbar elektrischen Funken, die in krummen Bahnen, meiste sehr hell und oft unter hörbarem Knacken die Kristalle durchzucken. Man erkennt oft nachher im polarisierten Licht die Funkenbahnen als sehr dünne, krumme Risse, die vorher fehlten.

c) Erregung der Tribolumineszenz.

Einstweilen findet wohl noch immer der Nachweis der Tribolumineszenz durch ihre Einwirkung auf das menschliche Auge statt. Zwar ist die Lumineszenz schon mehrfach photographiert worden. Doch konnte ich selbst mit den lichtstärksten Objektiven nicht die einzelnen Funken und ihre Bahnen deutlich erhalten. Zu den Aufnahmen diente ein Zeißsches Planar f. 1:4,5 von etwa 8 cm Dm. Trotz Anwendung der freien Öffnung war auf Lumiere'schen Sigmaplatten der Eindruck nicht stark genug. Die Funken waren also trotz ihrer Helligkeit nur klein und nur von kurzer Dauer. Dies

entspricht ihrer elektrischen Natur. Als lumineszente Kristalle wurden dabei Arsenrioxydoktaéder benützt.

Photographisch hat sich also bis jetzt der Funkenweg, den das Auge deutlich erkennt nicht nachweisen lassen.

Um Triboluminszenz zu beobachten, paßt man das Auge durch einen Dunkelaufenthalt von mindestens 20 Minuten den geringen Lichteffekten an. Dann kratzt man den zu prüfenden Kristall mit einem spitzen Glasstab. Ferner zerdrückt man ihn im Glasmörser, und falls er dabei aufleuchtet, untersucht man, ob das nur von der Tribolumineszenz des gekratzten Glases herrührt, indem man ihn zwischen Hornspateln zerdrückt oder mit einer Hornspitze kratzt.

Spontane Erregung von Tribolumineszenz findet überall da statt, wo spontane Bewegungen zum Gekratztwerden oder Zerbrechen von Kristallen führen können oder wo durch plötzliche Temperaturänderung Sprünge in den Kristallen erzeugt werden können. Wird auf solche Weise Tribolumineszenz erregt beim auskristallisieren, so nennt man sie Kristallolumineszenz, wird sie durch das Zerspringen der Kristalle beim Auflösen im heißen Lösungsmittel erzeugt, so spricht man von Loylumineszenz; endlich nennt man die Tribolumineszenz bei starker Abkühlung und darauf folgender Erwärmung Kryolumineszenz, die bei Fällungen auftretende, deren Quelle noch nicht hinreichend sicher gestellt ist, die aber wahrscheinlich auch Tribolumineszenz ist, Fällungslumineszenz.

Kristallolumineszenz.

*Picke*¹⁴⁾ beobachtete zuerst bei Kaliumsulfat, das aus wässriger Lösung kristallisierte, blitzähnliche Erscheinungen. *Schönwald*¹⁵⁾ dampfte ein Gemisch von Kaliumsulfat und Kochsalz bis zur Salzhaut ein und sah bei Funken entstehen; auch leuchtete das abgeschiedene Kaliumsulfat, wenn man es mit den Fingernägeln rieb. *A. Giobert*^{15,16)} untersuchte die Erscheinungen genauer und fand, daß dabei das Kaliumsulfat von Magnesium frei sein mußte. Beim Abgießen der Mutterlauge von den Kristallen sah er große, glänzende, bläuliche Funken daran aufblitzen. Die Lösung selbst gab kein Licht aus. Kratzen der Kristalle gab einen ununterbrochenen Lichtstreif. Beim Schütteln des Gefäßes mit den Kristallen entstanden Funken, einerlei, ob jenes aus Kupfer, Messing, Zinn oder Steingut bestand. *Schiller*¹⁸⁾ schmolz Kaliumkarbonat mit dem Sulfat und etwas Kochsalz und beobachtete, daß die ausgegossene Salzmasse beim Zerspringen leuchtete. Kristallisierte er sie aus Wasser, so fuhren durch die Lösung leuchtende Blitze und die entstandenen Kristalle gaben noch Funken, wenn sie 2 Tage

später mit einem Spatel abgestoßen wurden. *Hermann*⁴⁰⁾ ließ Kaliumsulfat mit Kobaltsulfat zusammen kristallisieren bei -12° . Ins Warme genommen sprühten die Kristalle nach dem Abgießen der Lauge noch etwa eine halbe Stunde lang Funken. *Ad. Pleischl*⁴⁷⁾ sah solche bei Auskristallisieren von saurem Kaliumsulfat, konnte aber die Erscheinung nicht reproduzieren in jedem Fall. Bewegte er oder kratzte er die Kristalle in der Flüssigkeit, so leuchteten sie ebenfalls in vielen Fällen. *Penny*⁵²⁾ fand gleichfalls Leuchten bei Kristallisation von „plate salt“, einem „Doppelsalz“ von Kaliumsulfat und Natriumsulfat. *C.H. Pfaff*²⁷⁾ ließ Strontiumnitrat aus Wasser kristallisieren und beobachtete dabei, daß die Kristalle von selbst und bei Berührung mit Glas- oder Metallstäben in der Lösung „gleichsam elektrische Funken“ von starkem Glanz gaben, doch konnte er das Leuchten beim Umkristallisieren nicht wieder erhalten. Er bemerkte, daß das Leuchten nicht bei der Abscheidung der Kristalle entsteht, sondern von fertigen Kristallen ausgeht. *E. Stieren*⁴⁸⁾ fügte hinzu, daß man große Mengen und saure Lösungen verwenden müsse (er benützte Nitrat, das durch Zersetzung von Sulfid erhalten worden war), aber auch so sei man des Erfolges nicht sicher. *Sager*³¹⁾ war der erste, der die Funken bei Kaliumsulfat nicht nur sah, sondern auch ihr Knacken hörte. Durch die Beobachtungen war der mechanisch-elektrische Ursprung der Phänomene schon recht wahrscheinlich. *Berzelius*⁴²⁾, dem, wie auch *F. Wöhler*⁴²⁾ leuchtende Kaliumsulfatkristalle zu Gesicht kamen, fand bei langsamem Eindampfen von Fluornatrium, daß helle gelbe Funken an den Kristallen entstanden, durch Bewegung der Flüssigkeit an Zahl zunahmen, aber der Versuch wurde auch hier erfolglos reproduziert.

*Pontus*⁴⁵⁾ ist der erste, der einen geschmolzenen Stoff beim Erstarren lumineszieren sah. Wasser, stark abgekühlt, entstandte beim plötzlichen Gefrieren einen glänzenden Lichtblitz.

Alle diese Erscheinungen konnten i. allg. nicht willkürlich jederzeit hervorgerufen werden und man kann daher das Jahr 1835 hervorheben, in welchem *H. Rose*⁴⁶⁾ die bis dahin bekannten Fälle näher untersuchte und den klassischen Fall des Arsentrioxyds hinzufügte. Dieses gibt, wenn man aus saurer Lösung (Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure) sich abscheiden läßt, Kristalle, die fast bei jedem Versuch von selbst starke Funken geben, wenn sie in der Lösung wachsen.

Die ersten ganz zuverlässigen Rezepte zur sicheren Erzeugung von Kristallolumineszenz verdanken wir *E. Bandrowski*^{65,68)}. Die Zurückführung seiner Experimente auf Tribolumineszenz gelang zuerst *M. Trautz* und *P. Schorigin*¹⁰⁷⁾.

Methoden zur Beobachtung von Kristallolumineszenz.

Man verfährt verschieden, je nachdem man Schmelzen oder Lösungen prüft. Im ersten Fall unterkühlt man die Schmelze und läßt sie dann möglichst rasch kristallisieren. Dabei sind die Erfahrungen von Tammann vor Allem über den Zusammenhang zwischen Unterkühlung und Kristallisationsgeschwindigkeit zu beachten. 10° Unterkühlung, sofern sie sich überhaupt erreichen lassen, werden meiste geeignet sein. Man schmelzt die Substanz in kleine Glaskugeln aus dünnem Glase, die man dann erschütterungsfrei abkühlt und zwar möglichst rasch. Sobald dann die Erstarrung einsetzt und die enorm rasch wachsenden Kristalle gegeneinanderschleiben, ist die beste Bedingung für das Zustandekommen der Lumineszenz erfüllt. Bei Wasser z. B. habe ich mehrmals mit Erfolg die Kügelchen auf Watte gelegt, die mit Äther befeuchtet wurde oder mit Schwefelkohlenstoff und dann trocken geblasen.

Bei Lösungen dagegen muß man mehr individuell verfahren.

Manche Stoffe geben Kristallolumineszenz nur bei langsamem Abdampfen (Na, F. K₂ SO₄), andere versagen hierbei völlig und müssen sich ganz langsam unter Abkühlung der Lösung aus dieser ausscheiden (so verhalten sich die meisten), wieder andere leuchten nur in den ersten Momenten ihrer Ausscheidung aus der Lösung, wenn diese z. B. durch Zusatz eines schlechten Lösungsmittels bewirkt wird (Fällungslumineszenz). Im letzteren Fall ist durchaus nötig, daß keine Kristallkeime schon in der Lösung vorhanden sind und daß die Vermischung plötzlich, aber ohne starkes Umschütteln erfolgt. Zusammengießen in einem Becherglas oder in einem Erlenmeyerkolben und starkes einmaliges Umschwenken ist zweckmäßig. Dabei gießt man das Verdrängungsmittel zur Lösung, nicht umgekehrt.

Die langsame und ruhige Abkühlung heisser Lösungen kristallolumineszenter Stoffe ohne Rühren gibt, wenn man die Gefäßwände vor Wärmeverlusten nicht weiter schützt oder – ungünstiger, – gar kühlt, starke Kristallolumineszenz und die erhaltenen Kristalle verlieren dann i. allg. mit der Zeit an Tribolumineszenz, wie das *Trautz* und *Schorigit*¹⁰⁷⁾ nachwiesen. Bei vorzüglichem Wärmeschutz aber bleibt jede merkliche Bewegung und rasches Wachstum der Kristalle aus und mit ihr auch die Kristallolumineszenz.

Daß dann die Kristalle ihre Fähigkeit zur Tribolumineszenz lang behalten, beobachtete kürzlich *D. Gernes*¹¹⁵⁾.

Zum Hervorrufen der Kristallolumineszenz hat man die empirischen Verhältnisse i. allg. sehr genau zu beachten.

Die Kristallolumineszenz in erstarrenden Schmelzen.

Daß Wasser beim Erstarren leuchten kann, fand schon *Pontus*⁴⁵⁾. Daß Eis triboluminesziert, ist lange bekannt. Auch das tribolumineszente Cumarin, unter Wasser geschmolzen, verhielt sich ähnlich, wie Eis. Natriumhydroxyd oder Kaliumazetat geben gleichfalls Funken in der Schmelze. Das letztere Salz zeigte beim Erstarren einen schwachen Lichtschein, der die in die Schmelze sich hereinschiebenden Kristallzacken umgab. Die erstarrte Masse tribolumineszierte schwach und nur bei Temperaturen über 70°. Natriumazetat und Lithiumazetat leuchteten ähnlich¹⁰⁹⁾. Bei Kaliumazetat ist ein Leuchten beim Eindampfen der Lösung, als das Salz sich zu ballen aufhörte und zerfiel, schon vor langen Jahren von *H. W. Büchner*⁸⁵⁾ beobachtet worden.

Leuchterscheinungen finden auch statt beim Zerreißen von erstarrten Schmelzkuchen durch Abkühlen. Doch wird das bei der Kryolumineszenz besprochen.

Weit mehr ist bekannt über die Ausscheidung von Krystallen aus *Lösungen*. Man bemerkt es bei langsamer Abkühlung der wässerigen Lösungen von NaF (*Berzelius*⁴²⁾; Ba (ClO₃)₂H₂O (*Wächter*⁵⁸⁾; Ba (BrO₃)₂H₂O, Sr (BrO₃)₂H₂O, Ca (BrO₃)₂H₂O, Mg (BrO₃)₂6H₂O, Ca (JO₃)₂ (Hydrat), NaBrO₃, NaClO₃ (*Trautz* und *Schorigin*); Sr (NO₃)₂2H₂O (*Pfaff*, *Gernez*^{27,48,115)}; K₂SO₄ (*Pickel* u. A.¹⁴⁾); K₃Na (SO₄)₂; (*Bandrowski*,⁶⁸⁾ *Wernodski*,¹¹²⁾ *Lindener*¹¹⁷⁾; Mischungen von K₂SeO₄ und Na₂SO₄; K₂CrO₄ und Na₂CrO₄ (*Rose*⁵⁹⁾); bei langsamer Abkühlung der Lösung von As₂O₃ in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure (*Rose*⁴⁶⁾); Kreosolkarbonat in Benzol (*Fabrik F. Beyer*, *Elberfeld*^{107, 108)}); Sacharin in Aceton (*M. Trautz*)¹⁰⁹⁾.

Wir betrachten die Fälle einzeln.

1. NaF.^{42,207,208,115)} Man löst 8 g NaF in 200 ccm kochenden Wassers und filtriert. Letzteres ist bei allen Versuchen über Kristallolumineszenz unerlässlich, um stets ausreichende Uebersättigungen erzielen zu können. Dann dampft man in einer Silberschale auf dem Wasserbad langsam ein. Sobald ein Salzhütchen sich gebildet hat, läßt man langsam erkalten. Dann zeigen sich, selten von selbst, stets beim Stochern helle, kleine gelbe Funken. Das trockene Salz verliert nicht an Tribolumineszenz, wenn man es 40 Stunden auf 95° erhitzt. Die Tribolumineszenz des Salzes wurde beobachtet von *Berzelius*, *Trautz* und *Schorigin*, *Gernez*.

2. Ba (ClO₃)₂H₂O. Die Originalmitteilung von *Wächter*, die *Phipson*⁵⁸⁾ zitiert, habe ich nicht auffinden können. Man löst 100 g des Salzes in 200 g siedendem Wasser, filtriert und läßt langsam auf einer Astbestplatte er-

kalten. Beim Filtrieren dürfen sich in allen derartigen Fällen niemals schon Kristalle abscheiden, falls man den maximalen Effekt erreichen will. Sobald die Kristalle eine gewisse Größe erreicht haben, treten bläuliche Funken darin auf und man hört dabei ein Knacken. Das frisch auskristallisierte Salz triboluminesziert sehr hell, nach kurzer Zeit aber verliert es diese Eigenschaft zum großen Teil besonders rasch in der Wärme ohne daß es dabei an Gewicht mehr als etwa 0,01 Prozent einbüßt. Beim Stoßen der Kristalle leuchten diese auch nach dem Stoß noch. Ob das auf Phosphoreszenz nach der Erregung durch das Tribolumineszenzlicht oder auf elastische oder elektrische Nachwirkung zurückzuführen ist, ist unbekannt. Zusatz großer Mengen Baryumhydroxyd, Baryumbromat, Äthyl- oder Methylalkohol, sowie von Zucker verhindert die Tribolumineszenz nicht, wohl aber alsbald die Kristallolumineszenz. Dazu ist zu bemerken, daß Löslichkeit und auch die Kristallisationsgeschwindigkeit, soweit zu bemerken, stark sinkt.^{107,108,109)}

3. $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{O}$.¹⁰⁷⁾ Man löst 8 g in 200 g siedendem Wasser, filtriert und kühlt langsam ab. Bei 40° - 50° erscheinen zunächst Funken. Die Erscheinung zeigt dieselbe Farbe wie Barymchloratfunken, ist aber viel heller und die Funken sind i. allg. zahlreicher. Dauer ca. zwei Stunden. Dabei hört man leises Kracken. Die Kristalle zeigen frisch so helle Tribolumineszenz, daß man sie bei Tageslicht sieht und zwar in Luft, unter Wasser, Alkohol, Äther. Längeres Erhitzen unter ihrer gesättigten Lösung, längeres Liegen überhaupt schwächt die Tribolumineszenz, bringt sie aber nicht zum Verschwinden.

Zusätzlich wirken verschieden. Baryumchlorat kann ohne Änderung der Effekte in jedem Verhältnis beigefügt werden. Strontiumbromat setzt die Löslichkeit sehr herab, so daß man schon beim Verhältnis 1 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 2 $\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ keine Funken mehr erhält. Die abgeschiedenen Kristalle enthalten kein Sr. Anders wirkt $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das mit den Erdalkalibromaten isomorph ist, aber nicht besonders gut kristallisiert. Ein Teil davon auf 2 Teile $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ schwächt die Funken sehr, 2 Teile auf 2 Teile bringt sie zum Verschwinden und Blei mischt sich den Kristallen bei. Zusatz von $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vernichtet alsbald die Kristallolumineszenz, beim Verhältnis 10:1 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auch die Tribolumineszenz. Vorbelichtung von Salz oder Lösungsmittel ist wirkungslos.^{107, 108, 109)}

4. $\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.¹⁰⁷⁾ 55 g in 100 g siedendem Wasser gelöst, zeigt bei Erkalten dieselben Erscheinungen, wie Baryumbromat, aber noch heller, selbst bei Tageslicht zu sehen. Die frischen Kristalle tribolumineszieren glänzend, büßen aber bald diese Eigenschaft zum größeren Teil ein. Doch ist sie selbst nach 15stündigem Erhitzen auf 100° noch vorhanden. Zusät-

ze wirken verschieden. Schon 2 g Baryumbromat auf 50 g Strontiumbromat verhindert die Lumineszenz. Die Kristalle enthalten Ba. Zusatz von Rohrzucker (3:2 Strontiumbromat) gibt noch Leuchten, (3:1) nicht mehr. In 40%igem Äthylalkohol sind die Funken schwächer, in 60%igem treten sie nur noch beim Stochern und Rühren, in 70%igem gar nicht mehr auf. Dann ist aber auch die Löslichkeit noch sehr gering. Ähnlich verhält sich Methylalkohol.^{107,108,109)}

5. $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.¹⁰⁷⁾ 100 g werden in 30 g siedendem Wasser gelöst und die Lösung in Eiswasser abgekühlt. Von selbst entstehen nur wenige Funken. Die Kristalle büßen durch Erhitzen unter ihrer gesättigten Lösung einen Teil ihrer Fähigkeit zur Tribolumineszenz ein.^{107,108,109)}

6. $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.¹⁰⁷⁾ Man löst 40 g in 10 – 15 g siedendem Wasser. Die Kristallisation geht langsam vor sich und man sieht Funken nur beim Schütteln. Das Licht ist viel schwächer als bei den anderen Bromaten. Das Signal zeigt sich noch nach dreiwöchigem Liegen an der Luft als tribolumineszent.

7. Na BrO_3 .¹⁰⁷⁾ Man löst 50 g in 80 g siedendem Wasser und kühlt langsam ab. Das Salz kristallisiert langsam. Namentlich beim Schütteln und Stoßen entstehen viele Funken. Mit absolutem Alkohol, Äther und Luft getrocknet bleiben die Kristalle 2 – 3 Wochen lang tribolumineszent, verlieren aber diese Eigenschaft so gut, wie völlig durch zweistündiges Erhitzen auf 100°. Die Gewichtsabnahme betrug hierbei nur 0,01 %.^{107, 108,109,115, 116)}

8. Na ClO_3

9. Calciumjodat^{107,108,109)} leuchteten manchmal bei Auskristallisieren aus wässriger Lösung. Sie sind beide tribolumineszent. Um welches Hydrat des Calciumjodats es sich dabei handelt, ist noch nicht bekannt.

10. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^{27,115)} Man filtriert nach *Gernez*, der zuerst festgestellt hat, daß das Bihydrat und nicht das gewöhnliche Tetrahydrat triboluminesziert, die gesättigte Lösung des Nitrats, laß sie noch einmal aufsieden und kühlt dann (im Gegensatz zu Gernes's zu anderen Zwecken angestellten Versuchen nicht zu langsam) ab, wobei das Gefäß gut bedeckt sein muß, damit keine Keime von Tetrahydrat hineingelangen. Die Kristalle, die sich bei etwas 40° abscheiden, sind Bihydrat, was die ersten Beobachter nicht gewußt haben.^{27,48,107-109,115,116)}

11. Kaliumsulfat. K_2SO_4 ¹⁴⁾ Hier haben sehr viele Forscher Kristallolumineszenz beobachtet. Bis jetzt liegen noch keine Vorschriften vor, um sicher Kristallolumineszenz bei reinem Kaliumsulfat hervorzubringen. Es er-

scheint zweifelhaft, ob das reine Salz die Erscheinung überhaupt zeigt. *Trautz* und *Schorigin*^{107,108)} fanden, daß man sehr empfindliche Kristalle erhält, wenn man 30 g K_2SO_4 mit 24 g $KHSO_4$ in 200 g siedendem Wasser auflöst und die Lösung dann in Eiswasser stellt. Nach ein bis anderthalb Stunden gaben die Kristalle bei Berühren leicht Funken. Dabei ließ sich analytisch noch kein $KHSO_4$ nachweisen, ebenso wenig, wenn man 1 Mol, K_2SO_4 auf 2 Mol $KHSO_4$ anwendet. Nimmt man aber 4 Mol vom letzteren, so ist das Leuchten weit schwächer und die Kristalle enthalten dann merklich auch $KHSO_4$. Nach einigem Liegen oder nach dem Erwärmen weisen derartig bereitete Kristalle weit geringere Tribolumineszenz auf. Der Einfluß von Zusätzen ist im allgemeinen gering. Während der Kristallisation hört man Knistern.^{4-16,18,25,31,40-42,46,50,52,56-58,62,65,68,77,107-109,111,115,116,117)}

12. Gemische von K_2SO_4 und Na_2SO_4 .^{68,117)} Nach *E. Bandrowski*⁶⁸⁾ soll man 50 g K_2SO_4 und 57 g Na_2SO_4 in siedendem Wasser lösen und zum Salzhäutchen eindampfen. Bei langsamer Abkühlung entstehen Funken. Die Tribolumineszenz nimmt bei den Kristallen mit der Zeit ab und man kann den abklingenden Teil durch etwa 40stündiges Erhitzen auf 100° zerstören. Die Kristalle bestehen nach *Bandrowski* aus $2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, sind dann also ein Doppelsalz. Dies wird von anderer Seite bestritten. Es soll sich nur um isomorphe Mischungen handeln. *Lindener* gibt die Zusammensetzung $3Na(SO_4)_2$ an. Im übrigen bestätigt er die Angaben von *Bandrowski*. Auch er fand, daß die Lumineszenz ausbleibt, wenn beide Komponenten getrennt nebeneinander herauskristallisieren. Die Anwesenheit freier Basen war von großem Einfluß, die von Säuren, z. B. Essigsäure, Citronensäure, Ameisensäure schwächte den Effekt sehr, Schwefelsäure verhinderte ihn. *Lindener* fand ebenfalls die starke Abnahme der Tribolumineszenz mit der Zeit. Von Wichtigkeit ist möglicherweise seine Beobachtung, daß sich die anfangs primatischen Kristalle beim Aufbewahren unter der Mutterlauge in pyramidale, nicht tribolumineszente umwandeln.^{68,107,108,117)}

13. Gemische von Kalium und Natriumchromat.⁵⁰⁾ Man kristallisiert nach *Rose* 2 Gewichtsteile Kaliumbichromat mit 1 Gewichtsteil Natriumkarbonat. Die unter Leuchten sich abscheidenden Kristalle haben etwa die Zusammensetzung $3K_2CrO_4 \cdot Na_2CrO_4$, gleichen denen von K_2SO_4 und dekapitieren beim Erhitzen. Auch beim Kristallisieren von 1 Mol K_2CrO_4 mit 1 Mol Na_2SO_4 beobachtete *Rose* Kristallolumineszenz. Die Kristalle waren dann gelb, enthielten etwa 3% Chromsäure, hatten aber nicht gleiche Zusammensetzung. Mit Gemischen von K_2CrO_4 und $NaCl$ oder $NaCO_3$ wurde kein Leuchten erhalten. *Gerenz*^{115,116)} bestätigte diese Ergebnisse und fand die Kristalle tribolumineszent.

14. Gemische von Kaliumseleniat und Natriumsulfat.⁵⁰⁾ Reines Kaliumseleniat kristallisiert ohne Leuchten, wohl aber fand Kristallolumineszenz statt, wenn 1 K_2SeO_4 mit 1 Na_2SO_4 aus Wasser kristallisiert wurde. Die Kristalle enthielten sehr viel Sulfat, etwa ein Zehntel so viel Seleniat und etwa 4 mal so viel Kalium, als Natrium. Die Form war dieselbe, wie bei Kaliumsulfat. Es dürften Mischkristalle vorgelegen haben. *D. Gernez* erhielt ähnliche Ergebnisse, er fand auch diese Kristalle tribolumineszent.^{115,116)}

15. As_2O_3 . Zuerst von *H. Rose*⁴⁶⁾ tribolumineszent befunden. Man löst¹⁰⁷⁾ 100 g As_2O_3 in 800 ccm Salzsäure von 1,08 sp. G., filtriert durch Glaswolle und läßt 2 - 3 Stunden abkühlen. Das vorhergehende Kochen muß eine klare Lösung ergeben haben. In der ruhig stehenden Lösung erscheinen etwa nach der angegebenen Zeit sehr helle, bläuliche Funken, die unter Knistern im Kristall verlaufen. Auch Schwefelsäure oder Bromwasserstoffsäure kann als Lösungsmittel dienen. Die Kristalle, die nach den obigen Vorschriften ohne besondere Wärmeschutzmittel erhalten werden, verlieren innerhalb etwa 3 Wochen völlig ihre Fähigkeit zur Tribolumineszenz, (*H. Rose, Trautz und Schorigin*), die anfangs äußerst glänzend ist, viel heller als die von Urannitrat.^{50,107-109)} Im Dampfschrank verliert sich die Tribolumineszenz schon nach einer halben Stunde, noch rascher beim Eintauchen des Gefäßes, das die Kristalle enthält, in konzentrierte Schwefelsäure, die auf 170° erhitzt wird. Während dieses Eintauchens leuchten die Kristalle nicht, sie verlieren auch nicht merklich an Gewicht, ändern ihr spezifisches Gewicht, das vor dem Eintauchen 3,836 betrug, nicht und bleiben, abgesehen von wenigen Funkenspuren optisch klar, wie man unter dem Polarisationsmikroskop erkennt. Sie wirken weder von selbst, noch wenn sie gekratzt werden, aufs Elektroskop, auch wenn dabei Tribolumineszenz entsteht. Zusatz von 5 Mol $SbCl_3$ oder 8 Mol $BiCl_3$ auf 1 Mol As_2O_3 verhindert das Leuchten nicht.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾ Bei Kristallisation aus Wasser oder Ammoniak tritt es nicht auf. Im letzteren Fall sind die Kristalle monoklin.^{68,107-109)} Verunreinigungen in den Kristallen wurden in den aus Salzsäure abgeschiedenen Kristallen bisher nicht nachgewiesen.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾

Bei sehr langsamer Kristallisation in Wärmeschutzhüllen erhält man Kristalle, deren Tribolumineszenz zwar auch in der ersten Zeit namentlich schwächer wird, die aber doch jahrelang triolumineszieren.^{115,116)} Mehrfach gekratzte oder ganz zerschlagene nicht langsam gewachsene Kristalle zeigen keine Tribolumineszenz mehr.^{46,48,50,52,60,68,77,82,104,107-111,115,116)}

16. Kreosolkarbonat.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾ Die Kristallolumineszenz wurde daran zuerst in der Fabrik *F. Beyer* (Elberfeld) beobachtet. Man löst am besten 12 g Kreosolkarbonat in 100 ccm siedendem Benzol und filtriert. Bei der Ab-

scheidung der Kristalle ist deutliches Knistern zu hören. Dies ist von bläulichen Funken in den Kristallen begleitet. Die Tribolumineszenz ist permanent und man beobachtet Nachwirkung. Erwärmen ist ohne Einfluß.

17. Saccharin. o-Benzoesäuresulfimid. Hier ist bei Kristallisation aus Aceton manchmal Kristallolumineszenz zu sehen. Das Saccharin ist temporär tribolumineszient. Ja, es kommt vor, daß ein- und derselbe Anschuß neben inaktiven aktive Kristalle enthält. Die Kristallolumineszenz ist noch nicht reproduzierbar erhalten worden.^{72,73,80,109)}

Bei rascher Abscheidung aus Lösungen kann manchmal ebenfalls Lumineszenz beobachtet werden.^{66,107-109)} Doch gelingt es reproduzierbar nur bei NaCl, wo *E. Bandrowski* folgende Bedingungen geeignet fand. Man gießt zu 1 Volum gesättigter kristallkeimfreier Chlornatriumlösung ein gleiches Volum Salzsäure vom sp. G. 1,12 unter einmaligem Umschwenken. Nach einiger Zeit bis zu einer Minute und eher, tritt ein grauer, dann bläulichgrüner Lichtnebel in der Flüssigkeit auf, der langsam ein Helligkeitsmaximum erreicht, um dann rasch wieder zu verlöschen. Dann hat sich in Form sehr feiner Kristalle viel Chlornatrium niedergeschlagen. Je größer dann die einzelnen Kristalle sind, desto schlechter war der Erfolg. Mit Alkohol oder mit Chlor- oder Bromkalium und Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure ist der Erfolg immer unsicher. Alle diese Salze sind tribolumineszent.

Bei Fällung von kolloidalen Lösungen, so von Arsentrisulfid oder Ferrihydroxyd, Platin, Silber oder Gold durch Salz, sowie Fällung amorpher Sulfide mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium wurde niemals Leuchten beobachtet.¹⁰⁹⁾

Um spontane Erregung der Tribolumineszenz, also Kristallolumineszenz zu erzielen, muß man Kristalle züchten, deren einzelne Schichten miteinander nicht im Gleichgewicht stehen, also Spannungen gegeneinander aufweisen. Wir wollen die Bedingungen näher untersuchen, unter denen das geschieht.

Die Teile des Kristalls, die gleichzeitig wachsen, müssen in Gebieten wachsen, die sich hinsichtlich Konzentration und Temperatur möglichst stark unterscheiden. An einer kalten Wand in einer heißen Lösung wachsende Kristalle entsprechen dem. Und zwar wird die Wachstumsinhomogenität noch besonders groß werden, wenn einerseits die Löslichkeit einen hohen Temperaturkoeffizienten hat und andererseits sehr von der Kristallgröße abhängt. Im letzteren Fall ist cet. Par. Die Möglichkeit hoher Übersättigung gegeben, und es wird daher die innerste Kristallmasse mit sehr heißer und konzentrierter, die äußere mit verhältnismäßig kalter und ver-

dünnter Lösung im Gleichgewicht gestanden haben. Geringe Verunreinigungen in den Kristallen werden die Spannungen noch vergrößern, ist doch der Einfluß adsorbierbarer Stoffe auf die Kristallausbildung, wie *R. Marc* fand, sehr groß. Man wird auch an Schichtkristalle zu denken haben. In diesen Bedingungen ist schon enthalten, daß große Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle vorteilhaft ist. Es ist aber aus sekundären Gründen zweckmäßig, sie nicht zu groß zu wählen, da man sonst zu kleine Kristalle erhält, in denen man die Funken nicht mehr gut sieht und die auch optisch, wie elektrisch, nur schlecht untersuchbar sind.

In der Tat verhält sich die Kristallolumineszenz, mindestens genetisch so, als ob sie durch piezoelektrische Entladungen, erzeugt durch Spannungen, in den Kristallen hervorgebracht würde. Denn um Kristallolumineszenz zu erhalten, muß man alle die Umstände beobachten, wodurch man möglichst „unideale“ Kristalle (und damit man die Effekte besser sieht, möglichst große) Kristalle erhält. Diese beiden Bedingungen widersprechen einander z. T. Sie stimmen aber darin überein, daß man keimfreie Lösungen braucht – sonst erhält man viele kleine Kristalle und diese wachsen zu bald aus –, daß man vor allem die Lösungen ruhig kristallisieren lassen muß – teils, weil sonst zu kleine Kristalle erhalten werden, teils, weil sonst die Inhomogenität verringert wird –, daß man nicht zu rasch abkühlen darf, bzw. nicht zu hohe Konzentrationen und nicht zu hohe Übersättigung anwenden – weil sonst zu viele kleine Kristalle zu bald auswachsen –. Der Forderung großer Kristalle widerspricht aber, daß man nicht zu langsam abkühlen darf, daß man Wandkristalle züchten und für hohe Übersättigung sorgen muß. Denn nur so entstehen spontan in den Kristallen Funken, hervorgerufen durch zu hohe Spannungen und durch Abspringen der Kristalle von den Wänden, wobei dann im Fallen die leichtverletzliche Oberfläche geritzt und eine eventl. Spannung ausgelöst wird. Fast immer hat die Kristallolumineszenz die letzterwähnte Ursache: Herabfallen von Kristallen auf den Gefäßboden oder andere Kristalle.

Daraus ergibt sich denn auch, weshalb *D. Gernez*^{115,116)} bei seinen Versuchen mit äußerst langsamer Kristallisation in Wärmeschutzbrillen und absoluter Ruhe keine Kristallolumineszenz beobachtet hat. Es stießen eben einfach keine Kristalle aufeinander mit ausreichender Geschwindigkeit.

Daraus erhellt ferner, weshalb man durch starke Vergrößerung der inneren Reibung in den Lösungen Kristallolumineszenz verhindern kann. Versuche hierüber liegen vor u.a. an Barymchlorat¹⁰⁹⁾. Eine Lösung mit 33,3 Tl. Barymchlorat, 47,6 Tl. Wasser und 19,1 Tl. Rohrzucker gab nur noch schwache Kristallolumineszenz, aber noch sehr helle Tribolumineszenz. Bei 25,8 Tl. Barymchlorat, 37,1 Tl. Wasser und 37,1 Tl. Zucker trat Kristallo-

lumineszenz gar nicht mehr auf, obwohl die Lösung sehr weit unterkühlt werden konnte. Dagegen leuchteten die Kristalle noch beim Stochern und Zerdrücken sehr hell. Strontiumbromat verhielt sich ähnlich. Verdickung der Lösung durch Gelantine verhinderte schon bei einem Zusatz von 1,5 Tl. Auf ein Gemisch von 58 Tl. Wasser und 40,5 Tl. Baryumchlorat vollkommen jeder Kristallolumineszenz. Dabei wurde das Chlorat zum kleinen Teil reduziert, die Kristalle waren schlecht ausgebildet, klein und zahlreich.

Beimischungen, welche die innere Reibung der Lösungen und auch die Kristallform und Zusammensetzung der Kristalle nicht beeinflussen, pflegen auch die Kristallolumineszenz und Tribolumineszenz nicht zu verändern.¹⁰⁹⁾

Diejenige Klasse von Tribolumineszenzerscheinungen, die die Ursache der Kristallolumineszenz bildet, gehorcht, soweit jetzt bekannt, mindestens nicht allgemein, einem Optimumgesetz für Beimischungen. Doch sind in manchen Fällen unstreitig Andeutungen dafür vorhanden, daß manchmal Beimischungen in nicht zu großer Menge, sofern sie in die Kristalle eingehen, die Tribolumineszenz begünstigen. Man beachte dabei, daß die Tribolumineszenz ein Phänomen ist, dessen wahrscheinliche Quelle: piëzoelektrische Spannungen von thermischer Nachwirkung, wie von anderweit erregten mechanischen Spannungen infolge Inhomogenität der Kristalle herrühren kann und daß diese Inhomogenität nicht in allen Fällen von Verunreinigungen herzurühren braucht.

Da Rühren und überhaupt Bewegung in den Lösungen die Inhomogenität verringert, also die Kristallolumineszenz am Entstehen verhindern kann, da es außerdem die Spannungen in jedem Fall verkleinert und die Zahl der Kristalle auf Kosten ihrer Größe anwachsen läßt, so ist es zu vermeiden, wenn man recht empfindliche Kristalle erzielen will. Beim Zerbersten von Kristallen wird of Lumineszenz entwickelt. Beispielsweise gehört die Kryolumineszenz und vielleicht auch alle Lyolumineszenz, soweit sie nicht chemischen Ursprungs ist, hierher.

Kühlt man Kristalle rasch ab und erwärmt sie dann wieder, so bersten sie oftmals unter knackendem Geräusch und unter Lichtentwicklung. Diese Erscheinung wird als Kryolumineszenz bezeichnet und besteht i. allg. wie die Tribolumineszenz aus Funken. *J. Dewar*⁸⁷⁾ hat sie zuerst am Uranyl nitrat und Platincyanüren beobachtet, die er in flüssiger Luft oder in flüssigem Wasserstoff kühlte. Sie leuchteten stark, während sie sich abkühlten oder wieder erwärmten. Dabei wurde z. B. das Uranyl nitrat so stark elektrisch, daß es aus der flüssigen Luft schnell alle trübenden Teilchen an sich zog. Auch hafteten die Kristalle elektrisch ziemlich fest an der Wand der Gefäße. *H. Bequerel*⁸⁸⁾ fand, daß Uranyl nitrat bei tiefer, konstanter Tem-

peratur nicht leuchtet, wohl aber wieder beim Erwärmen. Bei Wiederholung des Versuchs zerbröckelten die Kristalle allmählich. Die Lichterscheinung war durchaus intermittierend, wie durch Funken. Kaliumuranyl-sulfat zeigte das Phänomen nicht. *J. Precht*⁸⁹⁾ hat diese Erscheinungen näher untersucht. Er fand im Gegenteil, daß das Leuchten von Uransalzen durch die Temperatur selbst, nicht durch ihre Änderung bestimmt sei. Die Tribolumineszenz von Uranyl-nitrat wurde eliminiert(?) durch Benützung des sehr feingepulverten Stoffs. Wurden Kristalle in flüssige Luft eingetragen, so leuchteten sie immer heller und heller. Bei sehr tiefer Temperatur erreichte das Licht ein Helligkeitsmaximum, ganz, wie bei anderen Phosphoren. Die Temperatur stärksten Leuchtens fällt mit der Optimumtemperatur für die Tribolumineszenz zusammen. Die Kristalle knistern, sprühen Funken und zerspringen. Uransulfat und Uranylfluorid verhalten sich ähnlich. Anders Baryumplatinsyanür, Calciumplatincyanur und Pentadecylparatolyketon. Sie leuchten zwar ebenfalls ohne vorherige Belichtung beim Abkühlen, aber ihr Licht erlischt, wenn die Temperatur konstant geworden ist (-193°). Das Keton leuchtet, selbst wenn es feingepulvert ist, ließ kein Leuchten erkennen, wohl aber zersprang es in flüssiger Luft mit hellem Schein. Das es triboluminesziert, ist eine alte Behauptung, die durch die von *Pontus* entdeckte Kristallolumineszenz eine neue Stütze erhielt. Daß die Uransalze nach Erreichung konstanter Temperatur weiter leuchten, dürfte vielleicht eine Überlagerung von Phosphoreszenz über die Tribolumineszenz sein.

Völlig analog der Kryolumineszenz, wie man nur Phänomene bei tiefen Temperaturen nennt, ist eine Gruppe von „Thermolumineszenz“-erscheinungen, die beim Zerspringen von Kristallen oder Kristallmassen durch Temperaturänderung bei höheren Temperaturen erregt werden. Dahin gehört das Leuchten erstarrten Kaliumnitrats oder Kaliumsulfats während des Erkaltens.¹⁰⁹⁾

Außerdem ist der Kryolumineszenz an die Seite zu stellen die Lyolumineszenz. Es sind mir davon nur zwei Fälle genauer bekannt.

Natriumchlorid, das durch Kathodenstrahlen braun gefärbt⁶⁹⁾ ist, gibt auch in Pulverform, in Wasser eingeworfen, einen hellen Lichtblitz. Es ist einigermaßen fraglich, ob hier vielleicht das metallische Natrium sich mit Chemilumineszenz beteiligt.

Zucker⁹⁸⁾ luminesziert nach *Schwarz*, wenn man ihn in heißes Wasser wirft, umso heller, je heißer das Wasser. Es wird wohl nur um Tribolumineszenz, Zerspringen der Kristalle und elektrische Entladungen handeln. Dafür, daß bloße Änderungen des Aggregatzustände an sich keine Lumineszenz hervorrufen, sprechen zahlreiche Versuche von *Trautz*¹⁰⁹⁾, der

Verdampfung, Kondensation, Schmelzung und Kristallisation vieler Stoffe prüfte, ohne Leuchten wahrnehmen zu können. Im Gegensatz hierzu stehen die Berichte von *Reichenbach*.

Ein Fall ist hier noch erwähnenswert, der auch auf elektrische Ursachen deutet. Der Apotheker *H.W. Büchner*³⁵⁾ sah vor langen Jahren, daß bei rascher Sublimation von Benzoesäure die umherschwebenden Teilchen – Kristallblättchen – in dem gläsernen Sublimationsgefäß einen wahren Funkenregen hervorbrachten. Mir ist dieser Versuch nicht gelungen.

d. Dauer der Empfindlichkeit der Kristalle. Temporäre Tribolumineszenz.

Es gibt permanente und temporäre Tribolumineszenz.¹⁰⁷⁾ Wir beginnen mit letzterer. *Homborg*⁵⁾ bemerkte, daß im Kristallwasser geschmolzenes Chlorcalcium nach dem Erstarren tribolumineszent sei. Doch mußte die Probe frisch sein und nicht jeder leuchtete. Die anscheinend temporäre Tribolumineszenz von Chinin und manchen seiner Derivate ist auf Dehydratation und ähnliche Veränderungen zurückgeführt.^{29,43,49,59)*9}.

W.J. Pope hat am *Saccharin*^{72,73,80)} die temporäre Tribolumineszenz zuerst eingehender studiert. Er kristallisierte es aus Aceton durch langsames Verdunsten. Die Kristalle waren rhomboëderartig, monoklin, holoedrisch, wie durch Ätzfiguren bewiesen wurde. Sie konnten weder pyroelektrisch, noch pieoelektrisch, noch piezoelektrisch erregt werden, z. B. beim Bestäuben der Stümpfe eines parallel zu a (100) zerbrochenen Kristalls mit Schwefel-Mennige-Gemisch.

Beim Zerschneiden der Kristalle zeigten sich helle, bläuliche Funken, die in unregelmäßiger Richtung im Kristall verliefen. Die Funken waren selbst bei vollem Tageslicht zu sehen, beim Zerschneiden zwischen den Fingern oder Glasstücken, beim Hacken mit einem Messer, beim Zersprengen durch Hitze, beim Gegeneinanderreiben. Nicht alle Kristalle leuchteten. Von 23 versagte einer. Das Leuchten fand auch unter Wasser oder Aceton statt.

Die Fähigkeit zur Tribolumineszenz verlor sich bei dem aus Aceton kristallisierten Saccharin in wenigen Wochen vollständig.

*) *A. Kalhäne*, Ann. der Phys. [4]. 18. S. 450-473 (1905).

Durch Sublimation erhaltene, chemisch und optisch mit den aus Aceton kristallisierten indische Kristalle waren nie tribolumineszent^{28,54,58,109)} Pope schreibt: „ – it would be of interest to ascertain whether the triboluminescence of cane sugar, hippuric acid and other substances is in any way characteristic of the freshly prepared crystals and is dependent on the presence of traces of impurity.“ Es ist interessant, mit Pope's letztem Ergebnis zu vergleichen, daß das sehr tribolumineszente Merkurochlorid durch Sublimation dieser Eigenschaft gleichfalls einbüßt. Das Kristallwachstum bei Sublimationen unterliegt übrigens wahrscheinlich geringeren Störungen, als das bei Ausscheidung aus Lösungen, so daß vielleicht sublimierte Kristalle stets geringere Spannungen aufweisen. Es läßt sich gegen diese Auffassungen einwenden, daß sublimiertes Resorcin sehr hell tribolumineszert. Doch ist zu bemerken, daß Resorcin Kristalle sehr merklich biegsam und elastisch sind.

H. Rose^{34,50)} hatte schon früher am Arsenoxyd temporäre Tribolumineszenz beobachtet. Er kristallisierte es aus Salzsäure und fand, daß die so erhaltenen Kristalle manchmal noch nach 2, seltener noch nach 3 Tagen leicht zur Tribolumineszenz erregt werden konnten, später nicht mehr. Die Kristalle waren stets reguläre Oktaeder. Die Erscheinungen wurden Trautz und Schorigin¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾ näher untersucht.

Sie kristallisierten jeweils 100 g As_2O_3 aus 800 ccm Salzsäure von 1,08 sp. G., die zum Kochen erhitzt wurde, bis alles gelöst war, dann durch Glaswolle filtriert und ruhig stehen gelassen wurde in einem bedeckten Becherglas von etwa 12 cm Dm. Auf einer Asbestplatte. Nach etwa 4 – 5 Stunden hatten sich bis zum 2 mm große Kristalle (Oktaeder) an den Gefäßwänden abgesetzt. Sie wurden unter möglichst geringer Zertrümmerung mit einem Hornspatel abgestoßen, auf einer Nutsche mit Wasser, absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether ab gespült und trocken genutscht. Die Kristalle waren ganz außerordentlich tribolumineszent, in Luft, gesättigter Lösung, Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Aceton.

Optisch zeigten sie keinerlei Abnormität und waren nicht doppelbrechend. Nach mehrfacher Erregung zeigten sich einige Funkenwege als leichte Sprünge im Kristall, aber im übrigen war er optisch unverändert. Erwärmen, bis Ätzfiguren erschienen oder längeres Liegen – einige Wochen – in welchen beiden Fällen die Erregbarkeit völlig verschwand, änderte die optischen Eigenschaften nicht.

Umwandlung in andere Modifikationen wurde nie beobachtet im Gegensatz zu den Angaben Guinchants¹¹⁰⁾, der sie unter gleichzeitiger Lichterscheinung beobachtet zu haben berichtet.

Gewichtsänderungen¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾ finden bei der Erwärmung oder längerem Aufbewahren nicht statt. Erwärmte man ½ - 5 Stunden im Dampfschrank, so lang die Gewichtsabnahme bei 0,003 – 0,017 %; Inaktivierung fand dabei statt; ohne daß die Gewichtsabnahme die Fehlergrenzen überschritt.

Änderungen der Dichte waren nicht nachzuweisen, nachdem die Kristalle durch Liegen oder Erwärmen inaktiviert waren. Die Dichte fand sich im Mittel zu 3,84^{107,108)}. Andere Forscher haben für die ihnen vorliegenden Präparate sehr wesentlich andere Werte, 3,53 – 3,72 gefunden. Das ist insofern bemerkenswert, als auch die Bestimmungen von *Trautz* und *Schorigin* zwischen 3,81 und 3,86 liegende Zahlen ergaben. Solche Differenzen sind recht groß. Die monokline Modification hat das sp. G. 4,15.

Die Inaktivierung durch Erhitzen¹⁰⁹⁾ verlief, wie wir sahen, ohne Leuchten. Die Risse im Kristall, die durch fast in jedem noch aktiven aus der Lösung angenommenen Exemplar im polarisierten Licht zu sehen sind, sind wenig zahlreich und verlaufen von außen ins Innere des Kristalls. Sie sind scharf begrenzt. Läßt man den Kristall mehrere Tage auf dem Objektträger liegen, so vermehrt sich die Zahl und Größe der Risse nicht, aber der Kristall büßt seine Fähigkeit zur Tribolumineszenz völlig ein.

Fremde Beimischungen wurden in den Kristallen nicht nachgewiesen.

Trautz und *Schorigin* fanden temporäre Tribolumineszenz auch bei Natriumbromat¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾. Kristallisiert man 50 g NaBrO₃ aus 80 g siedendem Wasser, so erhält man – übrigens nur sehr langsam – Kristalle, die mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther gewaschen und auf der Nutsche trocken gesaugt werden. Sie sind dann sehr tribolumineszent. Nach 2- 3- Wochen sind die Lichterscheinungen nur noch schwach und verschwinden allmählich vollständig. Zweistündiges Erwärmen im Dampfschrank inaktiviert ebenfalls. Dabei findet kein merklicher Gewichtsverlust statt. Eine Umwandlung in andere Modifikationen wurde nicht bemerkt. Die Kristalle sind regulär-tetradèdrisch. Beimengungen fremder Stoffe waren nicht darin vorhanden.

Während diese 3 Stoffe, Saccharin, Arsentrioxyd und Natriumbromat, wenn auf geeignete Weise dargestellt, völlig inaktiviert werden können durch längeres Liegen oder Erwärmen, lassen sich andererseits, wie wir sahen, Arsentrioxydkristalle darstellen, deren Tribolumineszenz in absehbarer Zeit nicht verschwindet^{115,116)}.

Die temporäre Tribolumineszenz des „Doppelsalzes“ von Kalium- und Natriumsulfat, die schon frühere Beobachter gefunden hatten, untersuchte neuerdings Lindener¹¹⁷⁾ und fand, daß die Kristalle sich unter der Mutterlauge nach einiger Zeit in andere, nicht tribolumineszente Formen um-

wandelten. (s. o.). Die leuchtenden Kristalle waren rhomboëdrisch-hemièdrisch und Kombinationen der folgenden einfachen Formen: c (0001); c' (0001); m (1010); μ (0110); r (1011); r' (0111); s (0111); s' (1011). Elektropolarität zeigten nur die leuchtenden Kristalle, und aus ihrem pyroelektrischen Verhalten wurde auf die Kristallstruktur λ^3 3P geschlossen

Daß frisch hergestellte Kristalle bei Kratzen und Stoß eher Licht ausgeben als selbst ganz unverletzte, ältere Kristalle, scheint eine ziemlich weit verbreitete Tatsache zu sein. Man das kurz dadurch ausdrücken, daß man sagt, die Kristalle besäßen temporäre und permanente Tribolumineszenz.

Trautz und Schorigin¹⁰⁷⁾ fanden diese Eigenschaft bei $K_2Na(SO_4)_2$; K_2SO_4 ; $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$; $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$; $Ca(BrO_3)_2 \cdot H_2O$.

Bei allen diesen Salzen läßt sie sich leicht nachweisen durch Erwärmen der frischen Kristalle unter Vermeidung evtl. Zersetzung, also nötigenfalls unter der gesättigten Lösung und Prüfung der dann noch übrigen Empfindlichkeit.

Daß andererseits nicht jeder frische Kristalle durch Erwärmen an Tribolumineszenz verliert, wird durch das Verhalten bewiesen, die nach den Vorschriften von Trautz und Schorigin¹⁰⁷⁾ erhalten wurden aus Lösungen von Natriumfluorid in Wasser und von Kreosolkarbonat in Benzol. Beide Stoffe verlieren durch Erwärmen nicht merklich an Tribolumineszenzfähigkeit.

Ob die Erscheinung der Fällungslumineszenz gleichfalls auf Tribolumineszenz zurückzuführen ist, die nur im ersten Augenblick so hell wäre infolge von temporärer Tribolumineszenz, ist unbekannt. Doch weisen alle die Stoffe, die Fällungslumineszenz geben, mindestens permanente Tribolumineszenz auf.

Veränderung der Kristalle, die zur Tribolumineszenz erregt werden.

Je nach der Empfindlichkeit der Kristalle ist ihre Veränderung durch die Erregung zur Tribolumineszenz verschieden. Da nur das „Trennungslicht“, um den Ausdruck von P. Heinrich zu gebrauchen, hier als Tribolumineszenz bezeichnet wird, so ist klar, daß beim selben Präparat, wenn es nur auf Zertrümmerung ankommt, die Tribolumineszenz mit der Zerkleinerung eines Kristalls anfangs wachsen, dann aber abnehmen muß. Denn der erste starke Druck zersprengt den Kristall und auf den so entstehenden, zwar großen, aber wenig zahlreichen Flächen blitzt das Licht auf. Ein weiterer

Druck gibt in summa eine größere leuchtende Fläche, von der umso mehr Licht unser Auge erreicht, je durchsichtiger der Stoff. Mit weiterer Zerkleinerung sinkt die Dicke der leuchtenden Trümmerschicht bald unter die, welche eben von dem Licht nach außen hin durchdrungen wird. Un von hier ab ungefähr nimmt mit weitergehender Zertrümmerung die Gesamthelligkeit ab und wird sehr gering, wenn die Kristallstücke die Größenordnung der Unebenheiten der drückenden Flächen erreichen. Dies gilt jedoch nur für die relative Helligkeitsänderung eines und desselben Präparats. Und auch da nur, wenn es nicht nur auf die Auslösung vorhandener großer Spannungen ankommt; es gilt also nicht, wenn die Kristalle durch innere Spannungen hochgradig labil sind, wie das bei vielen Kristallolumineszenz-Präparaten der Fall ist. Ferner zeigen sich auch dort, wo die Erscheinungen sich in der angeführten Weise abstufen, die größten Verschiedenheiten in der Steilheit der Abstufung. Diese Verschiedenheiten können für verschiedene Präparate desselben Stoffs sehr groß sein, je nach ihrer Vorgeschichte, nach ihren Wachstumsbedingungen.

Für nicht allzu frische Präparate gilt im großen und ganzen der Satz: Ein Präparat zeigt noch an umso kleineren Trümmern Tribolumineszenz, je heller die Tribolumineszenz an Trümmern gleicher Größe. Berücksichtigt man dies, so kann man eine Helligkeitsskala aufstellen, wie das *Tschugaeff*^(86,105,106) getan hat. Er setzt:

Uranylнитрат = 1

r-Weinsäure = 2

Ammoniumoxalat = 3.

Welche großen Verschiedenheiten die Tribolumineszenz aufweist, je nach dem benützten Stoff, zeigen folgende Tatsachen^{109,119)}

Sehr viele Stoffe geben Tribolumineszenz nur, wenn sehr große Kristalle zerbrochen werden, andere noch in den kleinsten Fragmenten. Doch kann man sagen, daß große, unverletzte und frische Kristalle häufiger tribolumineszieren, als kleine, zerbrochene oder sehr alte. Aber man kann nicht behaupten, daß selbst feines Kristallmehl, d. h. Pulver von größeren Kristallen oder sehr kleine Kristalle bloß wegen der Kleinheit keine Tribolumineszenz geben könnten. Denn es tribolumineszierten z. B. folgende Stoffe in Form ziemlich feinen Pulvers:

Cuprocyanid. Mehl, deutlich tribolumineszent.

Baryumplatincyänür. Pulv., sehr hell tribolumineszent.

Laktose. Pulv., deutlich tribolumineszent.

Lithiumsalicylat. Pulv., tribolumineszent.

Salophen. Pulv., sehr hell, violett tribolumineszent.

Chininbenzoat. Pulv., schwach tribolumineszent.

Chininsalicylat. Pulv., deutlich tribolumineszent.

Chininmonochlormethylat. Mehl, hell tribolumineszent.

Cinchoninchlorhydrat. Mehl, hell tribolumineszent.

Chinodinjodhydrat. Mehl, hell tribolumineszent.

Brucin. Pulv., gut tribolumineszent.

Daß bei weiterem äußerst feinem Zerreiben auch hier die Tribolumineszenz schwächer wird, ist verständlich. Die Tabelle zeigt aber, daß man daraus, daß ein Präparat bis zum gewöhnlichen Feinheitsgrad pulverisiert ist, nicht schließen darf, daß es als solches nicht tribolumineszieren könne, nur ist dann nicht so wahrscheinlich, daß man Tribolumineszenz erhalten wird, als sonst, und sie kann bei einem solchen Präparat event. Noch viel heller sein, als bei den besten Kristallen anderer Stoffe.

4. Verzeichnis derjenigen Stoffe, bei denen schon Tribolumineszenz beobachtet worden ist.

In dem folgenden Verzeichnis ist auch eine Anzahl Stoffe, bezeichnet durch - , zu finden, bei denen das Fehlen der Tribolumineszenz festgestellt wurde. Die Abkürzung t.l. bedeutet tribolumineszent, k.l. kristallolumineszent, kk kleine Kristalle. Die Angaben können sich nach dem oben mitgeteilten nur auf *untersuchte, individuelle Proben* der betreffenden Stoffe, *nicht* aber auf diese Stoffe im allgemeinen beziehen.

1. Anorganische Stoffe.

1. Jod, Krist. -. ¹⁰⁹⁾

2. Josäure, kk -. ¹⁰⁹⁾

3. Schwefel. Geschmolzen und erstarrt -. ¹⁰⁹⁾

4. Selen. Geschmolzen und erstarrt -. ¹⁰⁹⁾

5. Nitrosylschwefelsäure. kk -. ¹⁰⁹⁾
6. Phosphor. Weiß. Geschmolzen und erstarrt -. ¹⁰⁹⁾
7. Phosphor. Rot -. ¹⁰⁹⁾
8. Phosphorpentachlorid. kk -. ¹⁰⁹⁾
9. Phosphorpentabromid. kk -. ¹⁰⁹⁾
10. Phosphorpentoxyd. t. l. Das Licht ist grünlich und sehr schwach. Da man die Lumineszenz nur bei ziemlich heftigem Reiben sieht, so dann sie sehr wohl eine Thermolumineszenz sein. Phosphorpentoxyd entwickelt beim Erwärmen ein grünliches Licht ¹⁰⁹⁾. Vgl. Ebert a.a.O.
11. Phosphorige Säure. 1 – 3 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
12. o-Phosphorsäure ½ - 1 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
13. m-Phosphorsäure. Geschmolzen und erstarrt -. ¹⁰⁹⁾
14. Arsen. Krist. -. ¹⁰⁹⁾
15. Arsentribromid. Geschmolzen und erstarrt -. ¹⁰⁹⁾
16. Arsentrioxyd. Amorph. 2 – 3 cm Stücke-. ¹⁰⁹⁾
17. Arsentrioxyd. Rhomische Kristalle aus Ammoniak -. ¹⁰⁹⁾
18. Arsentrioxyd. Regulär aus saurer Lösung t.l.k.l. (*H. Rose*).
19. Arsensäure. kk -. ¹⁰⁹⁾
20. Arsentrisulfid. Gefällt. -. ¹⁰⁹⁾
21. Antimon. Geschmolzen und erstarrt -. ¹⁰⁹⁾
22. Antimotrichlorid. 2- 3- cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
23. Antimonoxychlorid. Gefällt -. ¹⁰⁹⁾
24. Antimonpentadulfid. Gefällt -. ¹⁰⁹⁾
25. Antimontrijodid. Geschmolzen und erstarrt -. ¹⁰⁹⁾
26. Wismut. Geschmolzen und erstarrt -. ¹⁰⁹⁾
27. Wismuttrichlorid. ½ - 1 cm. Krist. -. ¹⁰⁹⁾
28. Wismutoxychlorid. Gefällt -. ¹⁰⁹⁾

29. Wismuttrioxyd. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
30. Wismuthydroxyd. Gefällt -.¹⁰⁹⁾
31. Wismutnitrat $\frac{1}{2}$ - 5 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
32. Wismutsubnitrat. Gefällt -.¹⁰⁹⁾
33. Wismutkarbonat. Gefällt -.¹⁰⁹⁾
34. Bor. Metallisch. t.l., wahrscheinlich ist dies aber ein Glühphänomen. (*Trautz*¹⁰⁹⁾).
35. Borsäure. kk -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾); größere Kristalle t.l. (*Gernez*^{115,116)}).
36. Bortrioxyd. Geschmolzen und glasartig erstarrt, schwach t.l. (¹⁰⁹⁾). Die erstarrte Masse reißt beim Erkalten auf und auf den Sprüngen blitzt Licht auf. (*Phipson*⁵⁸⁾).
37. Silicium. Metallisch -.¹⁰⁹⁾
38. Siliciumdioxyd. Gefällt, frisch oder erhitzt -.¹⁰⁹⁾
39. Kaliumchlorid. 2 - 5 mm Krist. -. Geschmolzen und erstarrt t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾); Fällungslumineszenz (*Bandrowski*⁶⁶⁾). Regulär- gyroédrisch-hemiédrisch.
40. Kaliumbromid. 1 - 3 cm Krist. alt -. Geschmolzen und erstarrt t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾), (*Gernez*^{115,116)}). Regulär.
41. Kaliumjodid. 1- 3 cm Krist. alt -. Geschmolzen und erstarrt t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾), (*Gernez*^{115,116)}). Regulär.
42. Kaliumfluorid. kk -.¹⁰⁹⁾
43. Kaliumchlorat kk -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾); t.l. (*Phipson*⁵⁸⁾).
44. Kaliumperchlorat. 3 - 5 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
45. Kaliumbromat. 1 - 2 mm Krist. hell t.l. in Luft, Nachwirkung. (*Trautz*¹⁰⁹⁾); t.l. (*Gernez*^{115,116)}). Hexagonal-rhomboédrisch-heminorph.
46. Kaliumjodat. Kk -. 1 - 2 mm Krist. -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾); t.l. (*Gernez*^{115,116)}).
47. Kaliumperjodat. k.k. -.¹⁰⁹⁾
48. Kaliumhydroxyd. Geschmolzen und erstarrt -.¹⁰⁹⁾
49. Kaliumsulfid. ¹⁰⁹⁾

50. Kaliummetabisulfit. $\frac{1}{2}$ - 5 cm Krist. -. Mehl -.¹⁰⁹⁾
51. Kaliumhypouulfat. t.l. (Gernez).¹¹⁵⁾
52. Kaliumhyposulfit. t.l. (Gernez).¹¹⁵⁾
53. Kaliumsulfat. Hell t.l. k.l. (Pickel¹⁴); auch temporär t.l. Rhombisch.
54. Kaliumbisulfat. $\frac{1}{2}$ - 1 cm Krist. -. Geschmolzen und erstarrt -.¹⁰⁹⁾
55. Kaliumpersulfat. 3 - 8 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
56. Kaliumamid. Geschmolzen und erstarrt -.¹⁰⁹⁾
57. Kaliumnitrat. kk -. 0,3 - 2 cm Krist. -. Geschmolzen und erstarrt, frisch dargestellt, zwischen 50 und 100° t.l. Alte Kristalle waren nicht t.l. (¹⁰⁹= Rhombisch-holoédrisch bis 125 - 130°, darüber hexagonal-rhomboidisch).
58. Kaliumphosphat. 1 - 5 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
59. Kaliumstibiát. kk -.¹⁰⁹⁾
60. Kaliumkarbonat -.¹⁰⁹⁾
61. Kaliumbikarbonat. 3 - 15 mm Krist. hell t.l. (Trautz¹⁰⁹). Monoklin
62. Kaliumperkarbonat. -.¹⁰⁹⁾
63. Kaliumpyrobarat. T.l. (Gernez).¹¹⁵⁾
64. Kaliumhypophosphat, sauer t.l. (Gernez).¹¹⁵⁾
65. Natriumchlorid. 2 - 3 mm Krist. -. Geschmolzen und erstarrt, kalt, alt, hell t.l. k.l. ^{66,109)}. Regulär-holoédrisch.
66. Natriumbromid. 2 - 3 mm Krist. -. (Trautz¹⁰⁹); t.l. (Gernez^{115,116})
67. Natriumfluorid. Kk permanent t.l. k.l. (Berzelius⁴²). 1 Jahr alte Krist. -. (Trautz¹⁰⁷⁻¹⁰⁹). Regulär.
68. Natriumchlorat. 3 - 20 mm Krist. -. t.l. (Trautz¹⁰⁹)
69. Natriumbromat. Temporär t.l. einige Wochen lang, k.l. (Trautz und Schorigin¹⁰⁷⁻¹⁰⁹); permanent t.l. (Gernez^{115,116}) Regulär-tetartoédrisch.
70. Natriumjodat. kk -.¹⁰⁹⁾
71. Natriumsuperoxyd. Pulv. -.¹⁰⁹⁾

72. Natriumhydroxyd. Geschmolzen und erstarrt, frisch oder alt -.¹⁰⁹⁾
73. Natriumsulfid. Geschmolzen und erstarrt, alt, schwach t.l. (*Trautz*).
¹⁰⁹⁾
74. Natriumhydrosulfit. k.k alt, hell t.l. (*Trautz*).¹⁰⁹⁾
75. Natriumsulfit. 2 – 3 cm Krist., schwach t.l. (*Trautz*). Monoklin.¹⁰⁹⁾
76. Natriumpyrosulfat. Pulv.¹⁰⁹⁾
77. Natriumthiosulfat. 3 -8 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
78. Natriumsulfat. Anhydrid. Pulv.¹⁰⁹⁾
79. Natriumsulfat. Dekahydrat. 3 – 18 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
80. Natriumbisulfat. 5 -10 mm Krist., feucht -.¹⁰⁹⁾
81. Natriumpersulfat. kk -.¹⁰⁹⁾
82. Natriumkaliumsulfat. $K_3Na(SO_4)_2$, k.l. t.l. (*Bandrowski*); temporär t.l. (*Trautz* und *Schorigin*). Rhomboédrisch-hemiédrisch^{66,68,107-109,117)}.
83. Natriumamid. Geschmolzen und erstarrt -.¹⁰⁹⁾
84. Natriumnitrit. kk und geschmolzen und erstarrt, feucht t.l. (*Trautz*).
¹⁰⁹⁾
85. Natriumnitrat. 4 – 6 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
86. Primäres Natriumphosphat. kk -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾; t.l. (*Gernez*^{116,116)}
87. Sekundäres Natriumphosphat. 1 – 4 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
88. Tertiäres Natriumphosphat. kk -.¹⁰⁹⁾
89. Quatern. Natriumpyrophosphat. 3 – 8 mm Krist. -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾; t.l. (*Gernez*^{115,116)}
90. Natriummetaphosphat. Geschmolzen und erstarrt -.¹⁰⁹⁾
91. Sekund. Natriumpyrophosphat. t.l. (*Gernez*).¹¹⁵⁾
92. Primär. Natriumphosphit. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
93. Natriummarseniat. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
94. Natriumpyroborat. 2 – 3 cm Krist. schwach t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾; t.l. (*Gernez*^{115,116)} Monoklin-holoédrisch.

95. Natriumpyroborat. Wasserfrei. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
96. Natriumkarbonat. Dekahydrat. 3- 4 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
97. Natriumkarbonat. Anhydrid. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
98. Natriumbikarbonat. 2 – 3 mm Krist. deutlich t.l. (Trautz). Monoklin.
¹⁰⁹⁾
99. Ammoniumchlorid. kk -. Sublimiert -.¹⁰⁹⁾
100. Ammoniumfluorid. T.l. (*Tschugaeff, Trautz, Gernez*.^{86,109,115)}
101. Ammoniumperchlorat. kk -.¹⁰⁹⁾
102. Ammoniumsulfat. 1 mm Nadeln -.¹⁰⁹⁾
103. Ammoniumpersulfat. kk -. Knackt bekanntlich beim Zerreiben. ¹⁰⁹⁾
104. Ammoniumnitrit. kk -.¹⁰⁹⁾
105. Ammoniumnitrat. kk -.¹⁰⁹⁾
106. Saur. Ammoniumhypophosphat. t.l. (*Gernez*).¹¹⁵⁾
107. Sekund. Ammoniumo-phosphat t.l. (*Gernez*).¹¹⁵⁾
108. Tert. Ammoniumo-phosphat 2 – 7 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
109. Natriumammoniumphosphat. 2 – 3 mm Krist. feucht, schwach t.l.
(*Trautz*.¹⁰⁹⁾ Monoklin-holoédrisch.
110. Saur. Ammoniumpyroborat. t.l. (*Gernez*.¹¹⁵⁾
111. $(\text{NH}_4)_2\text{B}_8\text{O}_{13}6\text{H}_2\text{O}$. 3 – 8 mm Krist. sehr hell t.l. (*Trautz*.¹⁰⁹⁾ Rhombisch.
112. Ammoniumkarbonat. kk -.¹⁰⁹⁾
113. Hydroxylaminchlorhydrat. 1 cm Krist. feucht -.¹⁰⁹⁾
114. Lithiumchlorid. kk -.¹⁰⁹⁾
115. Lithiumsulfat. Kk -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾; t.l. (*Gernez*^{115,116)}
116. Lithiumkaliumsulfat. T.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
117. Lithiumnitrat. T.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
118. Lithiumkarbonat. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
119. Rubidiumjodid. kk -.¹⁰⁹⁾

120. Rubidiumammoniumalaun. kk -.¹⁰⁹⁾
121. Rubidiumcaesiumalaun. 2 – 3 mm Krist. ¹⁰⁹⁾
122. Rubidiumkarbonat. kk -.¹⁰⁹⁾
123. Cäsiumkrbonat. kk -.¹⁰⁹⁾
124. Calciumchlorid. Alt -.¹⁰⁹⁾
125. Calciumchlorid. Hexahydrat. t.l. (*Homborg*⁶⁾; Geschmolzen und erstarrt -. (*Trautz.*) Hexagonal-holoédrisch. ¹⁰⁹⁾
126. Calciumjodid. kk -. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
127. Caliumflourid. Gefällt -.¹⁰⁹⁾
128. Caliumchlorat. kk -.¹⁰⁹⁾
129. Caliumbromat. Monohydrat. Temporär und permament t.l. k.l. (*Trautz und Schorigin.*¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾ Monoklin
130. Calciumjodat. kk -.¹⁰⁹⁾
131. Calciumperchlorat. Nadeln -.¹⁰⁹⁾
132. Calciumoxyd. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
133. Calciumhydrid. ½ - 1 cm Stücke -.¹⁰⁹⁾
134. Calciumhydroxyd. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
135. Calciumsulfit. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
136. Calciumsulfat. Anhydrid. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
137. Calciumnitrid. ½ - 1 cm Stücke -.¹⁰⁹⁾
138. Calciumnitrat. Geschmolzen und erstarrt -.¹⁰⁹⁾
139. Calciumhypophosphit. kk -.¹⁰⁹⁾
140. Calciumphosphat, sekund. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
141. Calciumphosphat, tert. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
142. Calciumkarbonat. Gefällt -.¹⁰⁹⁾
143. Strontiumchlorid. t.l. (*Gernez*¹¹⁵⁾
144. Strontiumchlorid. Hydrat. 1 – 2 mm Krist. -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾; -. (*Gernez*^{115,116)}

145. Strontiumbromid. kk -.¹⁰⁹⁾
146. Strontiumjodid. Geschmolzen und erstarrt -.¹⁰⁹⁾
147. Strontiumchlorat. Monohydrat. Alt, feucht deutlich t.l., frisch, trocken, nicht t.l. (*Trautz*;¹⁰⁹⁾ t.l. *Gernez*^{115,116)}
148. Strontiumbromat. Monohydrat. Temporär und permanent t.l. k.l. (*Trautz* und *Schorigin*¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾ Monoklin, isomorph mit Calciumbromat.
149. Strontiumjodat. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
150. Strontiumhydroxyd. 2 – 4 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
151. Strontiumsulfat. Gefällt -.¹⁰⁹⁾
152. Strontiumnitrat. Tetrahydrat. 2 – 3 cm Krist., alt oder frisch -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾, *Gernez*^{115,116)}.
153. Strontiumnitrat. Bihydrat. t.l. (*Pfaff*, *Stieren*, *Gernez*.^{27,48,115,116)}
154. Strontiumphosphat. Primär. t.l. (*Gernez*¹¹⁵⁾
155. Strontiumphosphat. Sekundär. Gefällt -.¹⁰⁹⁾
156. Strontiumkarbonat. Gefällt -.¹⁰⁹⁾
157. Baryumchlorid. Hydrat. 3 – 5 mm Krist. schwach t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾ t.l. (*Gernez*^{115,116)} Rhombisch.
158. Baryumbromid. Hydrat. 3 – 6 mm Krist. schwach t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾ Rhombisch, isomorph mit dem Chlorid.
159. Baryumjodid, kk -. t.l. (*Gernez* ^{109,115,116)}
160. Baryumchlorat. Monohydrat. Temporär und permanent t.l. *Trautz* und *Schorigin*;¹⁰⁷⁾ t.l. (*Gernez*;^{115,116)} k.l. (*Wächter*,⁵⁶⁾ *Trautz* und *Schorigin*.¹⁰⁷⁾
161. Baryumbromat. Monohydrat. Temporär und permanent t.l. k.l. (*Trautz* und *Schorigin*;¹⁰⁷⁾ t.l. (*Gernez*;^{115,116)} Monoklin, isomorph mit Calciumbromat.
162. Baryumjodat. kk -.¹⁰⁹⁾
163. Baryumoxyd. -.¹⁰⁹⁾
164. Baryumhydroxyd. 2- 3 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾

165. Baryumthiosulfat. kk -.¹⁰⁹⁾
166. Baryumsulfat. Gefällt -.¹⁰⁹⁾
167. Baryumnitrat. t.l. (*Tschugaeff*⁵⁶); 3 – 10 mm Krist., alt, deutlich t.l. (*Trautz*¹⁰⁹) t.l. (*Gernez*^{115,116}). Regulär-tetartoédrisch.
168. Prim. Baryum-o-Arseniat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵).
169. Baryumkarbonat. Gefällt -.¹⁰⁹⁾
170. Magnesium. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
171. Magnesiumchlorid. Hexahydrat. 1 – 2 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
172. Magnesiumchlorat. 2 – 3 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
173. Magnesiumbromat. Hexahydrat. Schwach t.l. temporär und permanent, k.l. (*Trautz* und *Schorigin*¹⁰⁷). Regulär.
174. Magnesiumoxyd. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
175. Magnesiumsuperoxyd. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
176. Magnesiumhydroxyd. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
177. Magnesiumsulfat. Heptahydrat. kk -.¹⁰⁹⁾
178. Magnesiumammoniumsulfat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
179. Magnesiumkaliumsulfat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
180. Magnesiumkarbonat. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
181. Hydrazinsulfat. 1- 3 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
182. Aluminiumchlorid. Subl. -.¹⁰⁹⁾
183. Aluminiumoxyd. Gefällt, pulv. -.¹⁰⁹⁾
184. Aluminiumhydroxyd. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
185. Aluminiumsulfat. Geschmolzen und erstarrt, alt -.¹⁰⁹⁾
186. Aluminiumcäsiumsulfat. 1- 2 mm Krist. -. (*Trautz*¹⁰⁹); t.l. (*Gernez*^{115,116}).
187. Aluminiumrubidiumsulfat. ½ - 1 cm Krist. -. (*Trautz*¹⁰⁹); t.l. (*Gernez*^{115,116})
188. Aluminiumkaliumsulfat. ½ - 4 cm Krist. -. (*Trautz*¹⁰⁹); t.l. (*Gernez*^{115,116})

189. Aluminiumammoniumsulfat. 1 – 2 mm Krist. -. (*Trautz*¹⁰⁹); t.l. (*Gernez*^{115,116}).
190. Aluminiumthalliumsulfat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
191. Aluminiumkaliumseleniat. 1 – 2 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
192. Aluminiumnitrat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
193. Aluminiumphosphat. Gefäll -. ¹⁰⁹⁾
194. Berylliumnitrat. 2 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
195. Eisenchlorid. Subl. -. ¹⁰⁹⁾
196. Eisenchlorid. Hydrat. -. ¹⁰⁹⁾
197. Eisenbromid. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
198. Eisenjodid. 1 – 2 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
199. Eisenoxyd. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
200. Eisensulfid. Geschmolzen und erstarrt -. ¹⁰⁹⁾
201. Eisenvitriol. 2 – 3 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
202. Ferroammoniumsulfat. ½ - 1 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
203. Ferriammoniumsulfat. 1 – 2 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
204. Ferrophosphat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
205. Manganchlorür. 2 – 10 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
206. Mangandioxyd. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
207. Manganesesquioxyd. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
208. Manganvitriol. ½ - 2 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
209. Mangannitrat. 3 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
210. Manganphosphat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵).
211. Kaliumpermanganat. 2 – 10 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
212. Silberpermanganat. kk -. ¹⁰⁹⁾
213. Baryummanganit. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
214. Mangankarbonat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾

215. Chromchlorid, kk -. ¹⁰⁹⁾
216. Chromfluorid. Tetrahydrat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
217. Chromtrioxyd. Nadeln -. ¹⁰⁹⁾
218. Kaliumchormalaun. 3 – 4 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
219. Ammoniumchormalaun. 2 – 10 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
220. Chromphosphat. Pulv. -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾); t.l. (*Gernez*^{115,116)})
221. Kaliumchromat. 2- 3 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
222. Strontiumchromat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
223. Kupferchromat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
224. Bleichromat. Geschmolzen und erstarrt -. ¹⁰⁹⁾
225. Kaliumbichromat. 2 – 3 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
226. Natriumbichromat. 1 – 2 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
227. Ammoniumbichromat. 4 – 10 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
228. Kobaltprotochlorid. ½ - 1 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
229. Kobaltsulfat. ½ - 1 cm Krist. feucht. -. ¹⁰⁹⁾
230. Kobaltnitrat. 2 – 4 mm Krist. feucht. -. ¹⁰⁹⁾
231. Kobaltkarbonat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
232. Nickelchlorid. kk feucht -. ¹⁰⁹⁾
233. Nickelsulfat. 2 – 3 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
234. Nickelammoniumsulfat. 1- 2 cm Krist. -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾); t.l. (*Gernez*^{115,116)})
235. Nickelkaliumsulfat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵⁾)
236. Nickelnitrat. 2 – 5 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
237. Nickelkarbonat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
238. Zirkoniumkaliumfluorid. t.l. (*Gernez*¹¹⁵⁾)
239. Zirkoniumkarbonat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
240. Ceriumdioxyd. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾

241. Cerosulfat. kk -. (*Trautz*¹⁰⁹), t.l. (*Gernez*¹¹⁵).
242. Cerisulfat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
243. Derohydroxyd. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
244. Cerkarbonat. – Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
245. Yttriumsulfat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
246. Thoriumsulfat. kk -. ¹⁰⁹⁾
247. Thoriumnitrat. kk -. ¹⁰⁹⁾
248. Vanadiumpentoxyd. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
249. Ammoniumvanadat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
250. Didymkaliumnitrat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
251. Lanthanammoniumpraseodymnitrat. t.l. (*Gernez*).¹¹⁵⁾
252. Lanthannatriumnitrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
253. Molybdäntrioxyd. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
254. Ammoniummolybdat. 1- 2 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
255. Magnesiummolybdat. t.l. (*Gernez*¹¹⁶)
256. Natriumkaliummolybdat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
257. Saures Natriummolybdat. Geschmolzen und erstarrt t.l. (*Gernes*)¹¹⁵⁾
258. Phosphormolybdänsäure. 1- 2 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
259. Kaliumphosphormolybdat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
260. Natriumphosphomolybdat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
261. Ammoniumphomolybdat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
262. Wolframtrioxyd. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
263. Natriumwolframat. 3 – 5 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
264. Phosphorwolframsäure. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
265. Uranylchlorid. ½ - 1 cm Stücke -. ¹⁰⁹⁾
266. Rotes Uranoxyd. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
267. Uranylsulfat. kk -. (*Trautz*; ¹⁰⁹⁾ t.l. (*Gernez*.^{115,116)}

268. Uranylkaliumsulfat. t.l. (*Gernez.*¹¹⁵)
269. Uranylnitrat. t.l. (*Becquerel*;⁵⁷) sehr hell t.l., nicht t.l., falls aus Äther über Phosphorperoxyd kristallisiert (*Tschugaeff*; ^{105, 106}) t.l. (*Trautz*; ¹⁰⁹)
270. Uranylphosphat. t.l. (*Gernez.*¹¹⁵)
271. Zinkstaub. -.¹⁰⁹)
272. Zinkchlorid. Geschmolzen und erstarrt -. kk -.¹⁰⁹)
273. Zinkjodat. kk -.¹⁰⁹)
274. Zinkoxyd. Pulv. -.¹⁰⁹)
275. Zinksulfat. 2 – 3 mm Krist. -.¹⁰⁹)
276. Zinksulfid (*Wurtzit.*) t.l. Hexagonal.^{94-96, 100-1003, 113})
277. Zinkkaliumsulfat. t.l. (*Gernez.*)¹¹⁵
278. Zinkthaliumsulfat. t.l. (*Gernez.*)¹¹⁵)
279. Zinknitrat. Geschmolzen und erstarrt -.¹⁰⁹)
280. Zinkkarbonat. Pulv. -.¹⁰⁹)
281. Cadmiumchlorid. Pulv. -.¹⁰⁹)
282. Cadmiumbromid. Nadeln -.¹⁰⁹)
283. Cadmiumjodid. kk -.¹⁰⁹)
284. Cadmiumsulfat. t.l. (*Gernez.*¹¹⁵)
285. Cadmiumnitrat. Geschmolzen und erstarrt -. (*Trautz*;¹⁰⁹) t.l. (*Gernez.*^{115,116})
286. Cadmiumkaliumjodid. kk -.¹⁰⁹)
287. Kupferchlorür. Geschmolzen und erstarrt -. Pulv. -.¹⁰⁹)
288. Kupferchlorid. kk -.¹⁰⁹)
289. Kupferkaliumchlorid. kk -.¹⁰⁹)
290. Kupferoxyd. Pulv. -.¹⁰⁹)
291. Kupfersulfat. 3 – 5 cm Krist. -. (*Trautz*¹⁰⁹), t.l. (*Gernez*;^{115,116})
292. Kupferammoniumsulfat. Hexahydrat. 3 – 5 mm Krist. -.¹⁰⁹)

293. Cupriammoniumsulfat. kk -.¹⁰⁹⁾
294. Kupferniträt. 2 – 3 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
295. Kupferkarbonat. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
296. Silberoxyd, Pulv. -.¹⁰⁹⁾
297. Silberjodat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵⁾
298. Silbersulfat. kk -.¹⁰⁹⁾
299. Silbernitrit. kk -.¹⁰⁹⁾
300. Silbernitrat. ½ - 1 cm Krist. – Geschmolzen und erstarrt -.¹⁰⁹⁾
301. Quecksilberchorür. Krist. t. l. , subl. nicht t.l. (*Scheele*²⁸⁾; subl. und pulv. -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾; krit. t.l. (*Phipson*^{54,58)} Tetragonal-holoédrisch.
302. Quecksilberchlorid. Subl. -. Subl. Stücke -.¹⁰⁹⁾
303. Quecksilberjodid. Subl. -.¹⁰⁹⁾
304. Quecksilberoxyd. Gelb und Rot -.¹⁰⁹⁾
305. Merkursulfat. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
306. Merkurisulfat. kk -.¹⁰⁹⁾
307. Merkuroniträt. ½ - 2 cm Krist. -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾; t.l. (*Gernez*^{115,116)}.
308. Merkurinitrat. ½ - 2 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
309. Weißer Präcipitat. -.¹⁰⁹⁾
310. Bleibromat. 1 -2 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
311. Bleijodat. Geschmolzen und erstarrt -.¹⁰⁹⁾
312. Bleioxyd. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
313. Mennige. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
314. Bleisuperoxyd. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
315. Bleinitrat ½ - 1 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
316. Bleikarbonat -.¹⁰⁹⁾
317. Sekund. Bleiphosphit. t.l. (*Gernez*^{115,116)}
318. Thalliumprotochlorid. kk -.¹⁰⁹⁾

319. Thallonitrag. kk -.¹⁰⁹⁾
320. Saur. Thalliumhypophosphat t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
321. Prim. Thalliumpyrophosphat t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
322. Thallokarbonat. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
323. Zinnchlorür. 2 – 3 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
324. Natriumstannat. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
325. Kaliumplatinchlorid t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
326. Palladiumtetraammonprotochlorid t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾

Also sind unter 326 anorganischen Stoffen 98 tribolumineszent. Vielleicht ist die Vermutung nicht zu kühn, daß alle elektrisch nichtleitenden und nicht zu plastischen kristallisierbaren Stoffe sich in Form tribolumineszenter Kristalle erhalten lassen.

2. Organische Stoffe

a. Aliphatische Stoffe.

1. Paraffin -.¹⁰⁹⁾
2. Calciumcarbid. 2 – 3 cm Stücke -.¹⁰⁹⁾
3. Aluminiumcarbid. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
4. Äthylenjodid. kk -.¹⁰⁹⁾
5. Jodform. kk -.¹⁰⁹⁾
6. Natriumäthylat. ½ - 1 cm Kristallstücke -.¹⁰⁹⁾
7. Cetylalkohol. -.¹⁰⁹⁾
8. Diäthylsulfon. 1 – 2 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
9. Kaliummethylsulfat. 2 – 5 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
10. Natriummethylsulfat. kk -.¹⁰⁹⁾
11. Tetramethylammoniumchlorid. kk -.¹⁰⁹⁾
12. Tetramethylammoniumjodid. Sehr hell t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
13. Acethylamin. 1 – 2 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾

14. Diäthylamin. kk -.¹⁰⁹⁾
15. Salzsaures Diäthylamin 1- 3 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
16. Paraformaldehyd. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
17. Metaldehyd. -.¹⁰⁹⁾
18. Methachloral. kk -.¹⁰⁹⁾
19. Chloralhydrat. 2 – 3 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
20. Butylchloralhydrat . kk -.¹⁰⁹⁾
21. Bromalhydrat. kk -.¹⁰⁹⁾
22. Sulfonal. 2- 3 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
23. Trional. kk -.¹⁰⁹⁾
24. Tetronal. kk -.¹⁰⁹⁾
25. Acetonatriumbisulfit. kk -.¹⁰⁹⁾
26. Acetonaminoxalat. 2 – 30 mm Säulen, schwach t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
27. Kaliumformiat. t.l. (*Tschugaeff*;⁸⁶⁾ kk schwach t.l. (*Trautz*;¹⁰⁹⁾
28. Natriumformiat. t.l. (*Gernez*;¹¹⁵⁾
29. Ammoniumformiat. 1 – 2 mm Krist. hell t.l.; wasserhaltig, geschmolzen, alt und feucht nicht t.l. (*Trautz*;¹⁰⁹⁾
30. Lithiumformiat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
31. Calciumformiat . t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
32. Strontiumformiat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
33. Zinkformiat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
34. Kupferformiat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
35. Bleiformiat. 3 – 4 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
36. Kaliumazetat. Wasserfrei. Temporär t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
37. Kaliumazetat. Hydrat. -.¹⁰⁹⁾
38. Natriumazetat. Wasserfrei, Temporär und Schwach permanent t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾

39. Natriumazetat. Hydrat. Kk feucht, frisch dargestellt hell t.l., 1 – 2 mm Krist., alt nicht t.l. (Trautz).¹⁰⁹⁾
40. Lithiumazetat. Wasserfrei. Geschmolzen und erstarrt temporär und schwach permanent t.l. (Trautz).¹⁰⁹⁾
41. Ammoniumazetat. Hydrat. Geschmolzen und erstarrt, feucht -.¹⁰⁹⁾
42. Calciumazetat kk -.¹⁰⁹⁾
43. Strontiumazetat kk -.¹⁰⁹⁾
44. Ariumazetat kk -.¹⁰⁹⁾
45. Cadmiumazetat kk -.¹⁰⁹⁾
46. Silberazetat 1 – 4 mm Nadeln -.¹⁰⁹⁾
47. Kupferazetat 2 – 4 cm Stücke -.¹⁰⁹⁾
48. Bleiazetat 2 – 5 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
49. Uranylazetat kk, feucht, hell t.l. (Tschugaeff^{86,105)}, Trautz¹⁰⁹⁾, Gernez¹¹⁵⁾
50. Uranylatriumazetat t.l. (Gernez;¹¹⁵⁾
51. Ammoniumvalerat. 1 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
52. Myristinsäure. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
53. Palmitinsäure. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
54. Stearinsäure. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
55. Natriumstearat. kk -.¹⁰⁹⁾
56. Crotonsäure. kk -.¹⁰⁹⁾
57. Monochloressigsäure. 2 – 4 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
58. Trichloressigsäure. kk -.¹⁰⁹⁾
59. Monochlorcrotonsäure. kk -.¹⁰⁹⁾
60. Chlorisocrotonsäure. kk -.¹⁰⁹⁾
61. Formamid. kk -.¹⁰⁹⁾
62. Chloralformamid. 1 – 2 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
63. Azetamid. kk schwach t.l. (Trautz) -.¹⁰⁹⁾

64. Platinchlorwasserstoffsäures Neurin. 1 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
65. Pinakon. 1 – 2 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
66. Oxymethylsulfosaures Kalium. ½ - 3 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
67. Oxymethylsulfosaures Baryum. kk -.¹⁰⁹⁾
68. Erythrit. 2 – 5 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
69. r-Erythrit. t.l. (Gernez)¹¹⁵⁾
70. l-Erythrit. t.l. (Gernez)¹¹⁵⁾
71. Razem. Erythrit. t.l. (Gernez)¹¹⁵⁾
72. Mannit. t.l. (*Tschugaeff*,⁸⁶⁾ *Phipson*;⁵⁸⁾ kk -. (*Trautz*,¹⁰⁹⁾
73. Sorbit t.l. (*Tschugaeff*,⁸⁶⁾ schwach t.l. (*Trautz*,¹⁰⁹⁾
74. Glykokoll. ½ - 1 ½ cm Krist. schwach t.l., kk -. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
75. Salzsäures Glykokoll. 2 – 40 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
76. Calciumlaktat. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
77. Leucin. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
78. Lävulinsäure. 2 – 4 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
79. Oxalsäure. 2 – 4 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
80. Kaliumoxalat. 3 -7 mm Krist. alt, schwach t.l.; 1 – 3 cm Krist. -. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
81. Säures Kaliumoxalat. 2 – 4 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
82. Neutr. Ammoniumoxalat. Schwach t.l. (*Tschugaeff*,⁸⁶⁾ *Trautz*,¹⁰⁹⁾ *Gernez*,¹¹⁵⁾
83. Säures Lithiumoxalat. t.l. (*Gernez*,¹¹⁵⁾
84. Oxamid. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
85. Malonsäure. 1 – 2 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
86. Bernsteinsäure. 3 – 15 mm Krist. schwach t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
87. Ammoniumsuccint. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
88. Succinimid. kk -.¹⁰⁹⁾

89. Succinimidquecksilber Pulv. -.¹⁰⁹⁾
90. Bernsteinsäureanhydrid kk-.¹⁰⁹⁾
91. Dehydrazetsäure kk -.¹⁰⁹⁾
92. Sebacinsäure Pulv. -.¹⁰⁹⁾
93. r-Äpfelsäure kk -.¹⁰⁹⁾
94. l-Äpfelsäure t.l. (*Tschugaeff*,⁸⁶⁾
95. Aktiv. Saur. Ammoniummalat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
96. Inaktiv. Saur. Ammoniummalat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
97. Inaktiv. Saur. Calciummalat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
98. Asparagin. t.l. (*Tschugaeff*); 0,5 – 3 mm Krist. -. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
99. r-Weinsäure. 1 – 2 cm Krist. hell t.l.
100. Traubensäure -. (*Tschugaeff*,⁸⁶⁾ kk -. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
101. Neutr. Kalium-d-Tartrat. 3 -8 mm Krist. schwach t.l. (*Trautz*,¹⁰⁹⁾ *Gernez*,¹¹⁵⁾
102. Saur. Kalium-d-Tartrat. kk und 2 – 4 cm Krist. hell t.l. (*Trautz*,¹⁰⁹⁾ *Gernez*,¹¹⁵⁾
103. Saur. Kaliumracemat. -. (*Tschugaeff*,⁸⁶⁾ kk -. (*Trautz*,¹⁰⁹⁾ t.l. (*Gernez*,^{115,116)}
104. Saur. Kalium-l-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
105. Saur. Cäsium-d-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
106. Neutr. Cäsium-d-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
107. Neutr. Cäsium-l-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
108. Neutr. Cäsiumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
109. Saur. Rubidium-d-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
110. Neutr. Rubidium-d-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
111. Neutr. Rubidium-l-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
112. Neutr. Rubidiumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
113. Saur. Rubidiumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾

114. Saur. Rubidium-l-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
115. Saur. Natrium-d-tartrat. ½ cm Krist. -. t.l. (*Trautz*,¹⁰⁹⁾ t.l. (*Gernez*;^{115,116)}
116. Neutr. Natrium-d-tartrat. 1 cm Krist. -. (*Trautz*,¹⁰⁹⁾ t.l. (*Gernez*;^{115,116)}
117. Saur. Natrium-l-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
118. Neutr. Natrium-l-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
119. Saur. Natriumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
120. Neutr. Natriumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
121. Saur. Ammonium-d-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
122. Neutr. Ammonium-d-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
123. Neutr. Ammonium-l-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
124. Saur. Ammonium-l-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
125. Saur. Ammoniumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
126. Neutr. Lithiumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
127. Neutr. Lithium-d-tartrat. -. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
128. Neutr. Lithium-l-tartrat. Mikrokrist. Pulv. -. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
129. Saur. Thallium-d-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
130. Neutr. Thallium-d-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
131. Saur. Thallium-l-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
132. Neutr. Thallium-l-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
133. Saur. Thalliumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
134. Neutr. Thalliumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
135. Kaliumnatrium-r-tartrat. 2 – 4 cm Krist. -. (*Trautz*;¹⁰⁹⁾; t.l. (*Gernez*;^{115,116)}
136. Kaliumnatrium-l-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
137. Kaliumantionyl-r-tartrat. 2 – 6 mm Krist., schwach t.l. Pulv. -. (*Trautz*;¹⁰⁹⁾; t.l. (*Gernez*;^{115,116)}

138. Natriumammonium-r-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
139. Natriumammonium-l-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
140. Natriumthallium-r-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
141. Natriumlithiumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
142. Kaliumlithiumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
143. Rubidiumlithiumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
144. Cäsiumlithiumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
145. Ammoniumlithiumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
146. Thalliumlithiumracemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
147. Thalliumlithium-r-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
148. Rubidiumlithium-r-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
149. Kaliumantimonyl-racemat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
150. Thalliumantimonyl-r-tartrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
151. Schleimsäure. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
152. Diazetbernsteinsäures Äthyl. kk -. ¹⁰⁹⁾
153. Tricarballylsäure. 2- 5 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
154. Akonitsaures Blei. kk -. ¹⁰⁹⁾
155. Citronensäure. ½ - 2 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
156. Ammoniumcitrat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
157. Wismuthcitrat. kk -. ¹⁰⁹⁾
158. Kaliumcyanid. 2 - 3 cm Stücke -. ¹⁰⁹⁾
159. Baryumcyanid kk feucht -. ¹⁰⁹⁾
160. Silbercyanid t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
161. Cuprocyanid Pulv. deutlich t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
162. Quecksilbercyanid. Hell t.l. (*Tschugaeff*)⁸⁶⁾; 2- 5 mm Krist. t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾; t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
163. Ferricyanid. 2 - 3 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾

164. Kaliumferrocyanid. 0,5 – 1 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
165. Natriumferrocyanid. 0,5 – 1 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
166. Ammoniumferrocyanid. 0,5 – 1 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
167. Calciumferrocyanid. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
168. Lithiumkaliumferrocyanid. t.l. (*Gernez*¹¹⁵⁾
169. Kaliumferricyanid. 1- 2 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
170. Lithiumplatincyanür. t.l. (*Gernez*¹¹⁵⁾
171. Baryumplatincyanür. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾; pulv. t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾; t.l. (*Gernez*¹¹⁵⁾
172. Magnesiumplatincyanür. ½ - 1 cm Krist. -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾; t.l. (*Gernez*^{115,116)}
173. Kaliumnatriumplatincyanür. t.l. (*Gernez*¹¹⁵⁾
174. Yttriumplatinsyanür. T.l. (*Gernez*¹¹⁵⁾
175. Nitroprussidnatrium. kk -.¹⁰⁹⁾
176. Nitroprussidkupfer. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
177. Kaliumcyanat. kk -.¹⁰⁹⁾
178. Kaliumisocyanat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶, *Trautz*¹⁰⁹⁾.
179. Persulfoxyansäure. kk -.¹⁰⁹⁾
180. Kaliumrhodanat. 2 – 3 mm Krist. feucht -.¹⁰⁹⁾
181. Ammoniumhodranat. 2- 3 mm Krist. feucht -.¹⁰⁹⁾
182. Quecksilberhodanat kk -.¹⁰⁹⁾
183. Senfölessigsäure kk -.¹⁰⁹⁾
184. Harnstoff 2- 8 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
185. Harnstoffoxalat kk -.¹⁰⁹⁾
186. Harnstoffnitrt kk -.¹⁰⁹⁾
187. Methylurethan. ½ - 2 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
188. Äthylurethan kk -.¹⁰⁹⁾

189. Kaliumxanthogenat. kk -.¹⁰⁹⁾
190. Thiocarbamid kk -.¹⁰⁹⁾
191. Guanidinnitrat kk -.¹⁰⁹⁾
192. Guanidinkarbonat kk -.¹⁰⁹⁾
193. Guanidinhodanat 2 – 3 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
194. Nitroguanidin kk -.¹⁰⁹⁾
195. Probansäure kk -.¹⁰⁹⁾
196. Alloxan. ½ - 1 cm Krist. sehr schwach t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
197. Murexid. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
198. Allantoin kk deutlich t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
199. Harnsäure Pulv. -.¹⁰⁹⁾
200. Coffein kk -.¹⁰⁹⁾
201. Jodmethylcoffein ½ - 1 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
202. Rhamnose t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
203. Galaktose t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
204. Dextrose. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
205. Saccharose. t.l. (*Heinrich*²⁶ u. A.)
206. Lactose t.l. (*Phipson*⁵⁸⁾; Pulv. deutlich t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
207. Zuckerkalk. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
208. Dextrin. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
209. Inulin. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
210. Racemische Äpfelsäure -. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾

Also sind unter 210 aliphatischen Stoffen 96 tribolumineszent.

b. Aromatische Stoffe.

1. Jodol. Krist. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
2. Antipyrin. kk -.¹⁰⁹⁾

3. Pyramidon kk -.¹⁰⁹⁾
4. Imidazol kk -.¹⁰⁹⁾
5. Amarin t.l. (*Tschugaeff*;⁸⁶⁾ 3- 8 mm Krist. t.l. (*Trautz*;¹⁰⁹⁾
6. Hydroamarin. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
7. A-Dinitroamarin kk -.¹⁰⁹⁾
8. Lophin t.l. (*Tschugaeff*;⁸⁶⁾ (*Trautz*;¹⁰⁹⁾
9. Durol kk -.¹⁰⁹⁾
10. Hexamethylbenzol kk -.¹⁰⁹⁾
11. 1-4-Dichlorbenzol kk-.¹⁰⁹⁾
12. Hexachlorbenzol kk -.¹⁰⁹⁾
13. Dichlormetaxylool kk-.¹⁰⁹⁾
14. Dichlorparaxylool kk -.¹⁰⁹⁾
15. 4-Chlor-6—Brommetaxylool kk-.¹⁰⁹⁾
16. 5-Brom- Ψ Cumol. kk -.¹⁰⁹⁾
17. 1-2-Dinitrobenzol. kk-.¹⁰⁹⁾
18. 1-3-Dinitrobenzol. t.l. (*Tschugaeff*;⁸⁶⁾ kleine Nadeln -. (*Trautz*;¹⁰⁹⁾
19. 2-4-6-Trinitrobenzol kk -.1-4-Nitrotoluol kk-.¹⁰⁹⁾
20. 1-4-Nitrotoluol kk -.¹⁰⁹⁾
21. 2-4-Dinitrotoluol kk -.¹⁰⁹⁾
22. 2-6-Dinitrotoluol kk-.¹⁰⁹⁾
23. 2-4-6-Trinitroloul kk-.¹⁰⁹⁾
24. 2-4-6-Trinitroxylol Pulv. -.¹⁰⁹⁾
25. 1-2-4-Dichlornitrobenzol kk -.¹⁰⁹⁾
26. o-p-Dinitrochlorbenzol. 2- 4 cm Krist.-. ¹⁰⁹⁾
27. 2-4-6-Trinitrochlorbenzol. 1 – 2 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
28. o-Nitrobenzylchlorid. $\frac{1}{2}$ - 1 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
29. Anilinchlorhydrat. Hell t.l. (*Tschugaeff*;⁸⁶⁾ $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{HCl}$

30. Anilinchlorhydrat. -. (Tschugaeff;⁸⁶) $2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{HCl}$
31. Anilinsulfat. Deutlich t.l. (Trautz)¹⁰⁹
32. Anilinnitrat. Pulv. -.¹⁰⁹
33. m-Chlorazetanlid. kk -.¹⁰⁹
34. p-Nitroazetanilid. kk -.¹⁰⁹
35. O-Nitroanilin. kk -.¹⁰⁹
36. m-Nitroanilin Nadeln -.¹⁰⁹
37. 2-4-Dinitroanilin. Kk -.¹⁰⁹
38. P-Nitroanilin kk -.¹⁰⁹
39. 2-4-6-Trinitroanilin kk -.¹⁰⁹
40. M-Nitrodimethylanilin 2- 3 cm Krist. -.¹⁰⁹
41. Diphenylamin kk -.¹⁰⁹
42. Tetramethyldiphenylin (C_6H_4 ; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)₂. t.l. mit bläulichem Licht. (Reuland;⁶⁴)
43. Oxydinitrodiphenylamin. Pulv. -.¹⁰⁹
44. 2-4-6-Hexanitrodiphenylamin. Pulv. -.
45. Triphenylmethylamin kk -.¹⁰⁹
46. Hydrocyanicardiphenylimid kk -.¹⁰⁹
47. Formanilid kk -.¹⁰⁹
48. Azetanilid. t.l. (Tschugaeff;⁸⁶) kk hell t.l. (Trautz;¹⁰⁹)
49. Methazetin. t.l. (Tschugaeff;⁸⁶) kk-. (Trautz;¹⁰⁹)
50. Phenylglycinkali. Pulv. -.¹⁰⁹
51. Symm. Diphenylharnstoff. Pulv. -.¹⁰⁹
52. Symm. Diphenylthioharnstoff. t.l. (Tschugaeff;⁸⁶) kk -. (Trautz;¹⁰⁹)
53. P-Toluidin. 3 – 5 cm Krist.-¹⁰⁹
54. O-Azettoluid. Nadeln -.¹⁰⁹
55. p-Benzoyltoluid. kk -.¹⁰⁹

56. Nitro-o-Toluidin. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
57. Nitro-p-Toluidin. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
58. Ψ -Cumidin. kk -.¹⁰⁹⁾
59. Azet- Ψ -Cumidin. kk -.¹⁰⁹⁾
60. Benzoylmesidin. t.l. (*Tschugaeff*;⁸⁶⁾
61. m-Phenylendiamin. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
62. P-Phenylendiamin. $\frac{1}{2}$ - 2 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
63. 2-6-Toluylendiamin. 1 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
64. Formazylmethylketon kk -.¹⁰⁹⁾
65. Diazoamindobenzol. Nadeln -.¹⁰⁹⁾
66. Hydrazotoluol. kk -.¹⁰⁹⁾
67. Azobenzol. 2- 4 cm Krist.-. ¹⁰⁹⁾
68. o-Azoanisol. kk -.¹⁰⁹⁾
69. Phenylhydrazinchlorhydrat. – Pulv. -.¹⁰⁹⁾
70. Triphenylphosphin t.l. (*Tschugaeff*)⁸⁶⁾
71. Quecksilberdiphenyl t.l. (*Tschugaeff*)⁸⁶⁾
72. Tribrombenzolsulfamid. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
73. Sulfobenzid. t.l. (*Tschugaeff*)⁸⁶⁾
74. Dichlormethyl-p-tolysulfon. t.l. (*Brugnatelli*)⁷⁶⁾
75. Sulfanilsäure t.l. mit Nachwirkung. (*Tschugaeff*;⁸⁶⁾ kk -. (*Trautz*;¹⁰⁹⁾
76. Natriumsulfanilat t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
77. Phenol. 3 – 10 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
78. o-Nitrophenol. kk -. 2 -4 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
79. o-Nitrophenolnatrium. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
80. m-Nitrophenol. t.l. (*Julius*)¹⁰⁹⁾
81. p-Nitrophenol. kk -.¹⁰⁹⁾
82. 1-2-4-Dinitrophenol. kk -.¹⁰⁹⁾

83. Phenzazetin -. (*Brugnatelli*;⁷⁶) kk -. (*Trautz*)¹⁰⁹)
84. Laktophenin kk -. ¹⁰⁹)
85. Phenol-p-sulfonsaures Kalium. 0,1 – 3 cm Krist. hell t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹)
86. Kaliumphenylenbisulfit. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵)
87. Natriumphenylsulfat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵)
88. Sozjodol. kk -. ¹⁰⁹)
89. p-Kresol. kk -. ¹⁰⁹)
90. Thymol. ½ - 2 cm Krist. -. ¹⁰⁹)
91. Kaliumthymol-p-sulfonat. kk -. ¹⁰⁹)
92. Brenzcatechin. kk -. ¹⁰⁹)
93. Resorcin. t.l. (*Tschugaeff*;⁸⁶) subl. t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹)
94. Hydrochinon t.l. (*Tschugaeff*;⁸⁶) kk -. (*Trautz*)¹⁰⁹)
95. Orcin kk -.
96. Kreosolkarbonat. Sehr hell t.l. (*Trautz und Schorigin*)¹⁰⁷)
97. Pyrogallol. Subl. -. ¹⁰⁹)
98. Phloroglucin. Pulv. -. ¹⁰⁹)
99. Quercit. t.l. (*Tschugaeff*)⁸⁶)
100. Benzochinon. kk -. ¹⁰⁹)
101. Chloranil. kk -. ¹⁰⁹)
102. Toluchinon. Nadeln -. ¹⁰⁹)
103. 6-Bromthymochinon. 1- 7 mm Nadeln -. ¹⁰⁹)
104. Hydrobenzamid. kk -. ¹⁰⁹)
105. Paramidobenzaldehyd kk -. ¹⁰⁹)
106. o-Nitrobenzaldehyd. kk -. ¹⁰⁹)
107. Tolulphenylketon kk -. ¹⁰⁹)
108. Pentadecylphenylketon t.l. (*Krafft*)⁶¹)

109. Pentydecyl-p-tolylketon⁶¹⁾ t.l. mit hellem, grünen Licht, das an dem geschmolzenen und dann erstarrten Stoff noch Wochen lang nach dem Erstarren hervorgerufen werden kann. (*Krafft*)
110. Heptadecyl-p-tolylketon t.l. (*Krafft*)⁶¹⁾
111. Saligenin kk -. ¹⁰⁹⁾
112. Vanillin t.l. (*Tschugaeff*)⁸⁶⁾ kk -. t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
113. Piperonal kk -. ¹⁰⁹⁾
114. Benzoèsäure kk -. ¹⁰⁹⁾
115. Calciumbenzoat. kk -. ¹⁰⁹⁾
116. Benzamid kk -. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
117. Benzanilid kk hel t.l. (*Tschugaeff*)⁸⁶⁾ (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
118. Hippursäure. Sehr hell t.l. (*Arnold*⁷⁴⁾ *Pope*^{72,78,89)}; alte, 2 – 10 mm Krist. -.; alte, 1-8 mm Krist. -; frisch dargestellte Krist. 1 – 2 cm -. *Trautz*¹⁰⁹⁾
119. P-Nitrobenzoèsäure kk -. ¹⁰⁹⁾
120. Baryummetanitrobenzoat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
121. 2-4-6-Trinitrobenzoèsäure. kk -. ¹⁰⁹⁾
122. Anthranilsäure. t.l. (*Tschugaeff*)⁸⁶⁾
123. p-Amidobenzoèsäure II -. ¹⁰⁹⁾
124. Saccharin t.l. (*Pope*^{78,79,80)} *Arnold*⁷⁴⁾ *Tschugaeff*⁸⁶⁾; nicht immer t.l. (*Pope*); subl. -. (*Pope*); Pulv. -. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
125. p-Toluysäure. – Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
126. Phenyllessigsäure. 1 cm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
127. Zimtsäure. kk -. ¹⁰⁹⁾
128. o-Nitrozimtsäure. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
129. o-Nitrophenylpropionsäure. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
130. Salicylsäure. t.l. (*Tschugaeff*)⁸⁶⁾ kk -. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
131. Lithiumsalicylat. Pulv. t.l. ¹⁰⁹⁾
132. Quecksilbersalicylat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾

133. Wismuthcylat. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
134. Salol. kk -.¹⁰⁹⁾
135. Salophen. Sehr hell t.l. (Richarz⁸³⁾) Pulv. t.l. (Trautz¹⁰⁹⁾)
136. m-Oxybenzoèsäure. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾)
137. p-Oxybenzoésäure. Sehr schwach t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾) Pulv. -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾)
138. Anissäure. kk hell t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾)
139. Tyrosin. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾)
140. Mandelsäure. (115° Schmp.) kk -.¹⁰⁹⁾
141. l-Mandelsäurechloralid. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾)
142. Racem. Mandelsäurechloralid. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾)
143. Gallussäure. kk -.¹⁰⁹⁾
144. Tannin. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
145. Chinsäure. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾)
146. Cumarin. Hell t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾)
147. o-Phtalsäure. kk -.¹⁰⁹⁾
148. Phtalsäureanhydrid. Hell t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾)
149. Phtalimid. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾). Pulv. -. (*Trautz*¹⁰⁹⁾).
150. Brompropylphtalimid. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾)
151. Diphtalyl. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
152. Isophtalsäure. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
153. Terephtalsäure. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
154. Natriumazo-o-phtalat. 2 – 3 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
155. Succinylobernsteinsaures Äthyl. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾)
156. Diphenyl. kk -.¹⁰⁹⁾
157. Benzidin. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
158. Matanitrobenzidin. kk -.¹⁰⁹⁾

159. Carbazol. kk schwach t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
160. Diphensäure. kk -.¹⁰⁹⁾
161. Benzophenon. 2 – 6 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
162. Tetramethyldiamidobenzophenon. kk -.¹⁰⁹⁾
163. Fluoren . kk -.¹⁰⁹⁾
164. Triphenylmethan. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
165. Triphenylmethan Verbindung mit Benzol t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
166. Triphenylmethan Verbindung mit Thiophen t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
167. Rosanilin kk -.¹⁰⁹⁾
168. Phenolphthaléin Pulv. -.¹⁰⁹⁾
169. Fluorescéinchlorid kk -.¹⁰⁹⁾
170. Dibenzyl t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
171. Stilben kk -.¹⁰⁹⁾
172. Benzoin kk -.¹⁰⁹⁾
173. Hydrobenzoin t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
174. A-Benzoinoxim. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
175. B-Benzoinoxim. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
176. Benzil. kk -.¹⁰⁹⁾
177. α -Benzildioxim kk -.¹⁰⁹⁾
178. Naphtalin kk -.¹⁰⁹⁾
179. Benzoyl- α -Naphthylmin t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾; geschmolzen und erstarrt t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾
180. β -Naphthylamin t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾; 2- 6 cm Kristallaggregate t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾
181. Benzoyl-m-Toluidin. Sehr hell t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
182. Azet- α -naphtalid kk -.¹⁰⁹⁾
183. Azet- β -naphtalid kk -.¹⁰⁹⁾

184. Kalium-l-naphtylmain-8-sulfonat Pulv. -.¹⁰⁹⁾
185. β -Dinaphtylamin kk -.¹⁰⁹⁾
186. α -Naphthol kk -.¹⁰⁹⁾
187. β -Naphtol t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾; Pulv. – (*Trautz*¹⁰⁹⁾
188. Benzoyl- β -naphtol t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
189. Kalium- β -naphtolsulfonat 1 mm Krist. hell t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾
190. Benzolazo- β -naphtol. kk -.¹⁰⁹⁾
191. β -Naphtochinon. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
192. Naphtonitril. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
193. Dinaphtyläther. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
194. β -Naphtoxylessigsäures Äthyl. t.l. (*Julius*¹⁰⁹⁾
195. Acenyphten. Sehr hell t.l. mit blauer Farbe. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
196. Anthrazen. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾; kk hell t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾
197. Bibromantrazen. kk -.¹⁰⁹⁾
198. Anthrachinon. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾; kk hell t.l. (*Trautz*¹⁰⁹⁾
199. Dinitroanthrachinon. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
200. Natrium-m-antrachinosulfonat. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
201. Alizarin. Nadeln -.¹⁰⁹⁾
202. Phenantren. kk -.¹⁰⁹⁾
203. Phenanthrolin. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
204. Phenanthrenchinon. kk -.¹⁰⁹⁾
205. Chrysen. kk-.¹⁰⁹⁾
206. Reten. 1 cm Krist. -.¹⁰⁹⁾
207. α -Methylindol. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
208. Nikotinsäure. Pulv.-. ¹⁰⁹⁾
209. Piperin. 2 – 5 mm Krist. -.¹⁰⁹⁾
210. Chinolin-d-tartrat. kk. hell t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾

211. Chinolinchloroplatinat. kk -.¹⁰⁹⁾
212. ana-Nitrochinolin. kk -.¹⁰⁹⁾
213. o-ana-Dinitrochinolin. kk -.¹⁰⁹⁾
214. o-Oxäthyl-dinitrochinolin. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
215. Chinolin-o-sulfonsäure. kk -.¹⁰⁹⁾
216. α -Oxychinolinsulfonsäure kk -.¹⁰⁹⁾
217. d-N-Äthyl- α -chinolon t.l. bläulich⁸⁵⁾
218. ana-Nitroäthylchinolon -. (Decker⁸⁵⁾
219. para-Nitroäthylchinolon .- (Decker⁸⁵⁾
220. β -Bromäthylchinolon. .-(Decker⁸⁵⁾
221. γ -Bromäthylchinolon. .-(Decker⁸⁵⁾
222. N-Methylchinolon. .-(Decker⁸⁵⁾
223. p-Methylchinolon.-. (Decker⁸⁵⁾
224. ana-Brommethylchinolon. .-(Decker⁸⁵⁾
225. γ -Brommethylchinolon. .-(Decker⁸⁵⁾
226. β -Brommethylchinolon. .-(Decker⁸⁵⁾
227. p-Nitromethylchinolon. .-(Decker⁸⁵⁾
228. ana-Nitromethylchinolon.-. (Decker⁸⁵⁾
229. α -Nitro-p-Brommethylchinolon. .-(Decker⁸⁵⁾
230. Thallin. t.l. sehr hell grün. (Curtius)¹⁰⁹⁾
231. Thallinsulfat. kk -.¹⁰⁹⁾
232. Carbostyryl. kk-.¹⁰⁹⁾
233. Chinolinsäure. Pulv. -.¹⁰⁹⁾
234. α -Phenylchinolin. t.l. auperordentlich hell. (Trautz)¹⁰⁹⁾
235. o-Toluchinolin- α -sulfonsäure. kk sehr hell t.l. (Trautz)¹⁰⁹⁾
236. Cinchoninsäure. kk hell t.l. (Trautz)¹⁰⁹⁾
237. Chininsäure. Pulv. -. (Trautz¹⁰⁹⁾); t.l. (Gernez^{115,116)}

238. Calciumchinat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
239. Magnesiumchinat. t.l. (*Gernez*)¹¹⁵⁾
240. Py-Bromisochinolin. Feuchte Nadeln 1- 20 mm sehr hell t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
241. Papaverin. t. l. (*Decker*⁸⁵⁾; geschmolzen und erstarrt sehr hell t.l. mit Nachwirkung (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
242. Papaverinbromäthylat. kk -. ¹⁰⁹⁾
243. Papaverinjodmethylat. kk -. ¹⁰⁹⁾
244. Phenylakridin. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
245. Methylakridon -. (*Decker*⁸⁵⁾
246. Phenyl- Ψ -Naphtakridin. Pulv. sehr hell t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
247. Phenylbenz- α -naphtakridin. kk -. ¹⁰⁹⁾
248. Azophenylphenazin. kk -. ¹⁰⁹⁾
249. α, β -Naphtazin. kk-. ¹⁰⁹⁾
250. Menthol. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾; kk schwach t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹⁾
251. L-Menthonoxim. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
252. Menthylkarbonat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
253. Benzoyl-Menthylamin. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
254. α -Naphtoyl-Menthylamin t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
255. Menthylsucciant. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
256. Menthylstearat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
257. Menthylphenylpropionat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
258. Mentyl- β -naphtoéat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
259. Menthylmethylslicylat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
260. r-H₂S-Carvon. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
261. l- H₂S-Carvon. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾
262. Racem. H₂S-Carvon -. (*Tschugaeff*⁸⁶⁾

263. Terpinhydrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶) 2- 4 mm Krist. hell t.l. (*Trautz*¹⁰⁹)
264. Borneol. 1 -2 mm Krist. -. ¹⁰⁹⁾
265. r-Monobromcampfer. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
266. Campfersäure. kk hell t.l. (*Trautz*¹⁰⁹)
267. Natriumcamphorat. Pulv. - (*Trautz*¹⁰⁹); t.l. (*Gernez*^{115,116})
268. Natriumnaphtional. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
269. r-Campferoxim. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
270. l-Campferoxim. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
271. Racem. Campferoxim. -. (*Tschugaeff*⁸⁶)
272. Zimtsäurebornylester. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
273. r-Benzylbornylamin. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
274. Fenchon. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
275. Thujonoxim. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
276. Amygdalin. kk -. ¹⁰⁹⁾
277. Salicin. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
278. Coniferin. kk hell t.l. gelblich (*Trautz*¹⁰⁹)
279. – 302. Santoninderivate. Darunter 13 t.l., welche alle optisch aktiv. (*Andreocci*^{70,71,82})
303. Cholesterin. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
304. Amyrin . t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
305. Alantolakton. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
306. Loretin. Pulv. -. t.l. ¹⁰⁹⁾
307. Loretinnatrium. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
308. Lorenit. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
309. Kairin. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
310. Cocain. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
311. Cocainchlorhydrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)

312. Cocainjodhydrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
313. Cocainnitrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
314. Cocaintartrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
315. Cocaincitrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
316. Cocainsalicylat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
317. Chinin. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
318. Chininchlorhydrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
319. Chininbichlorhydrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
320. Chininbromhydrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
321. Chininbibromhydrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
322. Chininjodhydrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
323. Chininfluorhydrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
324. Chininchlort. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
325. Chininbromat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
326. Chininjodat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
327. Chininsulfat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
328. Chininbisulfat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
329. Chininnitrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
330. Chininhypophosphit. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
331. Chininarseniat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
332. Chininazetat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
333. Chininvalert. t.l. (Landerer⁵⁸)
334. Chininstearat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
335. Chininoxalat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
336. Chininsuccinat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
337. Chinin-r-tartrat. neutr. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
338. Chinin-l-tartrat. neutr. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)

339. Chininracemat. neutr. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
340. Chinin-r.tartrat. sauer. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
341. Chinin-d-tartrat. sauer. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
342. Chininracemat. sauer. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
343. Chininbenzoat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶) Pulv. deutlich t.l. (*Trautz*¹⁰⁹)
344. Chininzimtsaures. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
345. Chininsalicylat. Pulv. deutlich t.l. (*Trautz*¹⁰⁹)
346. Chininmonochlormethylat. kk oder Pulv. hell t.l.; 2- 4 mm Krist. – *Trautz*¹⁰⁹)
347. Chinindibromäthylat. 1 – 2 mm Krist. schwach t.l. -. *Trautz*¹⁰⁹)
348. Chininmonojodmethylat k.k. deutlich t.l.; Pulv. -. *Trautz*¹⁰⁹)
349. Chinindijodmethylat. kk -. *Trautz*¹⁰⁹)
350. Chininharnstoffchlorhydrat. 2 – 3 mm Krist. sehr hell t.l. *Trautz*¹⁰⁹)
351. Apochinin. Pulv. -. *Trautz*¹⁰⁹)
352. Chinonin t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶); 1- 3 mm Krist. schwach t.l. (*Trautz*¹⁰⁹)
353. Chinoninchlorhydrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶); Pulv. hell t.l. (*Trautz*¹⁰⁹)
354. Chinoninjodhydrat. Pulv. -. ¹⁰⁹)
355. Chinoninsulfat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
356. Chinoninoxalat. kk -. ¹⁰⁹)
357. Chinoninjodmethylat. Pulv. -. ¹⁰⁹)
358. Benzylcinchoninchlorid.kk -. ¹⁰⁹)
359. a-Phenylcinchoninsaures Silber Pulv. -. ¹⁰⁹)
360. Saures Cinchonin-r-tartrat t.l. *Gernez*⁸⁶)
361. Saures Cinchonin-l-tartrat t.l. *Gernez*⁸⁶)
362. Saures Cinchoninracemat t.l. *Gernez*⁸⁶)
363. Cinchonidin t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶) 3-5 mm Krist.-. ½ - L cm Krist. -. (*Trautz*¹⁰⁹)

364. Cinchonidinchlorhydrat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶) 3- 6 mm Krist. t.l. (*Trautz*¹⁰⁹)
365. Cinchonidinbromhydrat kk -.¹⁰⁹)
366. Cinchonidinjodhydrat kk hell t.l. (*Trautz*¹⁰⁹)
367. Cinchonidinbijodhydrat t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
368. Cinchonidinsulfat t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶); sehr hell t.l. (*Trautz*¹⁰⁹)
369. Cinchonidintetrasulfat. 2 – 4 cm Krist. sehr hell t.l. (*Trautz*¹⁰⁹)
370. Cinchonidindijodmethylat kk -.¹⁰⁹)
371. 2-Jodäthylcinchonidin-1-methyljodid. 2 – 3 mm Krist. -.¹⁰⁹)
372. Homocinchonidin kk -. Pulv. -.¹⁰⁹)
373. Homocinchonidinchlorhydrat. 3 – 5 mm Krist. -. ½ - 1 cm Krist. - (*Trautz*)¹⁰⁹
374. Chinidin. 1- 3 mm Krist. hell t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹)
375. Chinidinjodhydrat. Pulv. sehr hell t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹)
376. Chinidinmonojodmethylat kk sehr hell t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹)
377. Chinoidintannat. Pulv. -.¹⁰⁹)
378. Cinchotin. Pulv. -.¹⁰⁹)
379. Cinchotenin kk -. Pulv. -.¹⁰⁹)
380. Cinchotenidin. Pulv.-¹⁰⁹)
381. Cinchomeron. Pulv. -.¹⁰⁹)
382. Conchinin 1- 3 mm Krist. hell t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹)
383. Conchininsulfat. kk sehr hell t.l. (*Trautz*)¹⁰⁹)
384. Cinchonamin t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶); sehr hell t.l. (*Trautz*¹⁰⁹)
385. Cinchonaminchlorhydrat t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
386. Cinchonaminnitrat t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
387. Tropin t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
388. Ecgonin t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)

389. Hyoscyamin. Schwach t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
390. Cuperéinsulfat t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
391. Thebainchlorhydrat t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
392. Cedéin t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
393. Atropin t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
394. Atropinsulfat t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
395. Narkotin t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
396. Narcein. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
397. Narceinchlorhydrat. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
398. Narceinbromäthylat. kk -. ¹⁰⁹⁾
399. Morphinmethyljodid. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
400. Parcotoin Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
401. Pyrodin. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
402. Podophyllin. Pulv. -. ¹⁰⁹⁾
403. Melaninchlorhydrat. kk -. ¹⁰⁹⁾
404. Strychnin. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
405. Strychninsulfat. t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶)
406. Saures Strychnin-r-tartrat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
407. Saures Strychnin-l-tartrat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
408. Saures Strychninracemat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
409. Brucin t.l. (*Tschugaeff*⁸⁶); Pulv. hell t.l. (*Trautz*¹⁰⁹)
410. Saures Brucin-r-tartrat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
411. Saures Brucin-l-tartrat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
412. Saures Brucinracemat t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
413. Neutr. Brucin-r-tartrat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
414. Neutr. Brucin-l-tartrat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)
415. Neutr. Brucinracemat. t.l. (*Gernez*¹¹⁵)

416. Pilokarpin t.l. (Tschugaeff⁸⁶)

Also sind unter 416 aromatischen Stoffen 199 tribolumineszente.

Bezüglich der scheinbaren Widersprüche (s. weiter unten) zwischen den Ergebnissen von *Tschugaeff* und *Gernez* einerseits, und denen von *Trautz* andererseits, sowie denen von Trautz unter sich, ist zu beachten, einmal, daß die ersterwähnten Forscher nur in wenigen Fällen angeben, welche Stoffe bei ihrer Untersuchung *nicht* tribolumineszierten, und ferner, daß die von *Trautz* benützten Präparate zum größten Teil sehr alt waren. *Gernez* hat aus diesen Widersprüchen unannehmbare Schlüsse gezogen (vgl. *M. Trautz. Phys. Zeitschr. 10. S. 255 – 258. (1909).*

5. Tribolumineszenz und chemische Zusammensetzung.

Tribolumineszenz ist, soweit wir bis jetzt unterrichtet sind, keine Eigenschaft bestimmter Stoffe, sondern eine Eigenschaft bestimmter Präparate von Stoffen. Mindestens gibt es Stoffe, die anscheinend unter allen Umständen tribolumineszieren, während andere dies nur tun, wenn sie auf bestimmte Weise dargestellt wurden und überhaupt eine ganz bestimmte Vorgeschichte haben.

Pope hat die Vermutung ausgesprochen, daß sich das vielleicht durch gewisse Verunreinigungen in den Kristallen erklären lasse, ähnlich wie *Verneuil* und *Lenard* die Phosphoreszenz zu bestimmten Verunreinigungen in Beziehung bringen konnten. Erst kürzlich hat *A. Karl*^{113,114}) eine Arbeit veröffentlicht, worin er Verunreinigungen als die Ursache der Tribolumineszenz ansieht. Er hat diese Vermutung an einer Anzahl von Mischungen geprüft, die er durch gemeinsame Fällung und Verdampfung zur Trockne aus den Komponenten herstellte. So fällte er Zinksulfid oder Zinkoxyd, die als Verdünnungsmittel dienten, unter Zusatz verschiedener Triboluminogene, wie er die erregenden Metalle nennt, z. B. mit Ag, Pb, Wo, Sn, Bi, Cu, Cd, Ni, Mn, Ur, Ta, Nb, Th, Fe, Cr, Zr, Ca, Ba, V, Pr, Sa, D, Mg, Si. Dann erhitzte er die Präparate auf hohe Temperatur, die Sulfide im H₂S-Strom.

Die Tribolumineszenzfarbe hing dann ab vom Triboluminogen (blau bei Pb, orange bei Mn) und vom Verdünnungsmittel (blauviolett bei TiO₂ZnO), dunkelgrün bei (TiO₂ZnS) und war nicht gleich der Phosphoreszenzfarbe der Präparate.

Für die Helligkeit galt ein Optimumgesetz, ähnlich dem für die Kathodolumineszenz. D. h. bei Einhaltung eines ganz bestimmten Massenverhält-

nisses vom Triboluminogen zum Verdünnungsmittel war die Tribolumineszenz am hellsten. Dieses Optimumverhältnis war z. B. für die Tribolumineszenz von WO_3ZnS 1 ‰ W, für $(\text{MnZn})\text{S}$ $\frac{1}{800}$ Mn, für $(\text{BaZn})\text{S}$ $\frac{1}{400}$ Ba, für $(\text{PbZn})\text{S}$ $\frac{1}{500}$ Pb, für $(\text{UrZn})\text{S}$ $\frac{1}{200}$ Ur, es fällt also nicht zusammen mit dem Optimumverhältnis bei Kathodolumineszenz oder bei Phosphoreszenz.

Vollständige Reinigung der Verdünnungsmittel von Triboluminogenen brachte jede Tribolumineszenz zum Verschwinden.

So interessant und wertvoll nun auch diese Tatsachen sind, so ist es doch fraglich, ob sie den in vorliegendem Referat als Tribolumineszenz bezeichneten Erscheinungen zuzurechnen sind, und nicht vielmehr verwickeltere Phänomene sind. Beziehen sich doch die Versuche von *Karl* nicht auf definierte Kristalle.

Alles in allem läßt sich sagen, daß wir bis jetzt noch keinen zureichenden Grund haben, nur „feste Lösungen“, bzw. Mischkristalle als tribolumineszenzfähig anzusehen. Ebenso wenig ist es bis jetzt möglich, alle Tribolumineszenz auf Umwandlungen in andere Modifikationen oder auf thermische Nachwirkung zurückzuführen. Einstweilen muß man noch alle diese drei Erklärungsmöglichkeiten und vielleicht nicht bloß diese in Rücksicht ziehen. Wir haben noch viel zu wenig Kenntnis von der chemischen Reinheit und kristallographischen Beschaffenheit tribolumineszenter und nicht tribolumineszenter Kristalle desselben Stoffs. Eine Untersuchung, wie die berühmte von *Lenard* und *Klatt*, tut hier not.

Mit diesen Tatsachen steht im engsten Zusammenhang, daß wir bestimmte Beziehungen zwischen Fähigkeit zur Tribolumineszenz und chemischer Zusammensetzung nur mit Vorbehalt aufstellen dürfen. Wäre es doch sehr wohl möglich, daß ganze Klassen von Stoffen leicht bestimmte Verunreinigungen enthalten und daß dann die Neigung zur Tribolumineszenz auf diese Verunreinigungen und nicht auf die reinen chemischen Individuen zurückginge. Neigung zur Übersättigung oder zu thermischer Nachwirkung oder zu Modifikationsänderung könnte auch bei ganzen chemischen Stoffklassen vorkommen. Bezüglich der Modifikationsänderung ist beachtenswert, daß *isomorphe Stoffe oft gemeinsam die Neigung zur Tribolumineszenz* haben. Das kann natürlich auch wieder mit der Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, in Zusammenhang gebracht werden.

Je komplizierter das Molekül konstituiert ist, desto häufiger pflegt man an dem betreffenden Stoff *Tribolumineszenz* zu bemerken. Diese Tatsache hat schon frühzeitig die Aufmerksamkeit erregt und ist vom Standpunkt der Erklärung der Tribolumineszenz durch piezoelektrische Entladungen

nicht verwunderlich, da im großen und ganzen Stoffe mit komplizierteren Molekülen weniger symmetrische Kristallform haben und dies dann wieder öfter zu piézoelektrischer Erregbarkeit führt.

Mit dieser Erklärung stimmt auch die Tatsache, daß *Leiter der Elektrizität nie tribolumineszieren*.

Folgende Stoffklassen enthalten oft tribolumineszente Stoffe:

Halogenide, Halogenate, Nitrate, Sulfate, Seleniate, Chromate, Phosphate, Baorate, Formiate, Azetate, Oxalate, *Tartrate*, Cyanide, Zucker; organische Stoffe, die OH- oder CO-Gruppen oder sekundär oder tertiär gebundenen Stickstoff enthalten; insbesondere Alkaloide.

Man beachte die Wichtigkeit der Anionen.

Andreocci^{70,71,82)} stellte eine Reihe von Beziehungen auf zwischen optischer Aktivität und Tribolumineszenz, die von *Tschugaeff* bestätigt und erweitert, von *Gernez*¹¹⁵⁾ z. T. entkräftet wurden. Es sind folgende:

1. Optische Antipoden zeigen entweder beide Tribolumineszenz oder sie fehlt beiden. So fand *Andreocci*:

l-santonige Säure (Schmp. 180°) schwach tribolumineszent.

r-santonige Säure (Schmp. 180°) schwach tribolumineszent.

l-Santonigsäureäthylester (Schmp. 116°) stark tribolumineszent.

r-Santonigsäureäthylester (Schmp. 116°) stark tribolumineszent.

l-Aethyl-desmotroposantonin (Schmp. 82°) stark tribolumineszent.

r-Aethyl-desmotroposantonin (Schmp. 82°) stark tribolumineszent.

l-Acetyl-desmotroposantonin (Schmp. 154°) nicht tribolumineszent.

r-Acetyl-desmotroposantonin (Schmp. 154°) nicht tribolumineszent.

Tschugaeff fügte hinzu:

r-Campferoxim tribolumineszent.

l-Campferoxim tribolumineszent.

1-H₂S-Carbon tribolumineszent.

Gernez fand übereinstimmend damit (s. S. 108)

Nr. 69, 70.

S. 108 und 109.

Nr. 102, 104, 106, 107, 109, 114-118, 121, 123, 127, 129-132.

S. 119 und 120.

Nr. 360, 361, 406, 407, 410, 411.

Doch fand *Gernez* im Gegensatz dazu (s. S. 108):

Nr. 110, 111.

2. Kristalle von Racemverbindungen sind nicht tribolumineszent, auch wenn ihre Komponenten tribolumineszieren.

Andreocci führt zur Bestätigung an:

Racemische Santonigsäure (Schmp. 153°) nicht tribolumineszent.

Racemischer Santonigsäureäthylester nicht tribolumineszent.

Racemischer Desmotroposantonin nicht tribolumineszent.

Racemischer Äthyl-desmotroposantonin nicht tribolumineszent.

Racemischer Acetyl-desmotroposantonin nicht tribolumineszent.

Tschugaeff fügt hinzu:

S. 108 und 111 wogegen S. 108.

Nr. 100, 103, 210. Nr. 99, 102.

S. 114 und 117. S. 114.

Nr. 142, 262, 271. Nr. 141.

Gernez findet im Gegensatz zu der Regel:

S. 108 und 109.

Nr. 71, 103, 108, 112, 113, 119, 120, 125, 126, 133, 134, 141, 143-146, 149.

S. 118, 199 und 120.

Nr. 339, 362, 408, 412, 415.

3. Optisch-Aktive Isomere, die nicht Atipoden sind, verhalten sich hinsichtlich ihrer Tribolumineszenz *nicht* gleich.

Andreocci führt dafür an:

r-Desmotroposantonin (Schmp. 260°) nicht tribolumineszent.
r-Desmotroposantonin (Schmp. 189°) mäßig tribolumineszent.
l-Desmotroposantonin (Schmp. 194°) stark tribolumineszent.
r-Äthyldesmotroposantonin (Schmp. 169°) nicht tribolumineszent.
l-Äthyldesmotroposantonin (Schmp. 82°) stark tribolumineszent.
r-Acetylmotroposantonin (Schmp. 156°) stark tribolumineszent.
l-Acetylmotroposantonin (Schmp. 154°) nicht tribolumineszent.
l-Desmotroposantonige Säure (Schmp. 176°) stark tribolumineszent.
r-Santonige Säure (Schmp. 180°) schwach tribolumineszent.
l-Äthyldesmotroposantonige Säure (Schmp. 127°) stark tribolumineszent.
r-Äthylsantonige Säure (Schmp. 120°) nicht tribolumineszent.

4. Aktive Doppelverbindungen aus Nichtantipoden können tribolumineszieren. Z. B. triboluminesziert l-Acetyldesmotroposantonin (Schmp. 142°), allerdings schwächer, als seine rechtsdrehende Komponente.

Man wird diese Beziehungen, nach den zahlreichen von *Gernez* aufgefundenen Widersprüchen nicht aufrechterhalten können. Ob sie aber gar nichts Tatsächliches enthalten, ist immerhin fraglich. Ist doch die sehr verschiedene Reproduzierbarkeit der Tribolumineszenz die größte Schwierigkeit, die ihrer Erforschung im Wege steht, und es kann daher in den *Andreocci'schen* Regeln vielleicht ein richtiger Kern stecken, der der *Wahrscheinlichkeit*, bei den betreffenden Stoffen Tribolumineszenz zu erhalten entspricht. Die Widersprüche, die von der schlechten Reproduzierbarkeit der Tribolumineszenz herrühren, lassen sich alle in den Erfahrungssatz zusammenfassen:

Anscheinend unverletzte Kristallindividuen eines und desselben Stoffes verhalten sich of verschieden, hinsichtlich ihrer Tribolumineszenz. Einige Individuen können starke, andere mittlere, wieder andere gar keine Tribolumineszenz aufweisen und das sogar, wenn sie sich aus derselben Lösung abgeschieden haben.

Dem entspricht eine auffallend große Anzahl von Widersprüchen zwischen den Angaben verschiedener Forscher. Manchmal gelingt es, die Ursache der verschiedenen Ergebnisse auf verschiedene Darstellungsweisen

der Kristalle zurückzuführen, oft aber auch nicht. Andererseits wiederum ist eine solche Verschiedenheit bei vielen Stoffen noch nicht beobachtet worden. Es gibt also Stoffe, die immer oder nie tribolumineszent befunden worden sind, andere aber, die manchmal tribolumineszent befunden wurden, manchmal nicht und zwar unter Umständen vom selben Beobachter. In der oben gegebenen Tabelle sind derartige Widersprüche zu finden. Wir wollen sie im folgenden eingehender betrachten.

Der Stoff, an dem solche Differenzen zuerst beobachtet wurden, ist das Arsentrioxyd.

1. Arsentrioxyd. *H. Rose*^{46,50)} und viele andere Beobachter nach ihm fanden, daß es spätestens einige Wochen nach der Darstellung nicht mehr zur Tribolumineszenz erregt werden kann, während *Gernez*^{115,116)} durch langsame Kristallisation ein Präparat erhielt, das noch nach Jahresfrist hell leuchtete.
2. Saccharin fand *Pope*^{72,73,80)} tribolumineszent, wenn er es aus Azeton kristallisierte. Doch waren nicht alle Kristalle, die sich aus derselben Lösung abgeschieden hatten, erregbar. Von 23 versagte einer. Sublimiertes Saccharin war nicht tribolumineszent. Hier, wie beim Arsentrioxyd waren aktive und inaktive Kristalle optisch und chemisch, soweit zu bemerken, identisch.
3. Kaliumchlorid zeigt manchmal, aber nicht immer Fällungslumineszenz.^{66,109)} Es tribolumineszierte nicht in 2-5 mm Kristallen, die aus wässriger Lösung erhalten waren, wohl aber als erstarrte Schmelze¹⁰⁹⁾.
4. Kaliumbromid verhielt sich ähnlich.¹⁰⁹⁾ *Gernez* hatte tribolumineszente Kristalle in Händen.^{115,116)}
5. Kaliumjodid verhielt sich wie Kaliumchlorid.^{109,115,116)}
6. Kaliumchlorat, an dem *Phipson*⁵⁸⁾ Tribolumineszenz gefunden hatte, war nicht tribolumineszent in Kristallen, die *Trautz*¹⁰⁹⁾ untersuchte.
7. Kaliumnitrat. Alte Kristalle aus wässriger Lösung oder alte erstarrte Schmelze war nicht tribolumineszent, wohl aber frische Schmelze, während die Temperatur von 160° auf 50° sank.¹⁰⁹⁾ (Vgl. Dimorphismus.)
8. Natriumchlorid verhielt sich, wie Kaliumbromid.^{109,115,116)}
9. Natriumfluorid fand *Gernez*¹¹⁵⁾ dauernd tribolumineszent, während *Trautz*^{109,116)} an ein Jahr alten Kristallen kein Leuchten mehr wahrzunehmen vermochte, wohl aber bei frischen, selbst, wenn diese längere Zeit erhitzt worden waren.

10. Natriumbromat fanden *Trautz* und *Schorigin*¹⁰⁷⁾ ausgesprägt temporär tribolumineszent, während *Gernez*^{114,115)} durch ausnehmend langsame Kristallisation permanent tribolumineszente Kristalle erhalten hat.
11. Borsäure fand *Trautz*¹⁰⁹⁾ in kleinen Kristallen nicht tribolumineszent, während *Gernez*^{115,116)} mit Erfolg größere Kristalle untersuchte.
12. Kaliumjodat verhielt sich ebenso.^{109,115,116)}
13. Baryumjodit desgleichen.^{109,115,116)}
14. Mononatriumphosphat desgleichen.^{109,115,116)}
15. Ammoniumalaun desgleichen.^{109,115,116)}
16. Cäsiumalaun desgleichen.^{109,115,116)}
17. Rubidiumalaun fand *Trautz*¹⁰⁹⁾ in 1 cm großen Kristallen nicht tribolumineszent, während *Gernez*^{115,116)} an anderen Kristallen die Tribolumineszenz beobachtete.
18. Cerosulfat.^{109,115,116)}
19. Uranylsulfat.^{109,115,116)}
20. Lithiumsulfat wurden in kleinen Kristallen von *Trautz*¹⁰⁹⁾ ohne Erfolg, in größeren von *Gernez*^{115,116)} mit Erfolg untersucht.
21. Mercuronitrat in schlecht ausgebildeten Kristallen von *Trautz*¹⁰⁹⁾ ohne, von *Gernez*^{115,116)} mit Erfolg untersucht.
22. Kupfersulfat bildet einen der bemerkenswertesten Fälle. Schon *P. Heinrich*²⁶⁾ hatte beim Zerschlagen großer, wohlausgebildeter Kristalle kein Leuchten beobachten können. Dasselbe fand *Trautz*¹⁰⁹⁾ als er 3 – 5 cm große Kristalle, die auch gut ausgebildet waren, zerdrückte und zerbrach. *Gernez*^{115,116)} hat jedoch Kristalle gehabt, die beim Zerschlagen leuchteten.
23. Nickelammoniumsulfat von *Trautz*¹⁰⁹⁾ in sehr schönen 1- 2 cm großen Kristallen, nicht tribolumineszent befunden, war in einem anderen von *Gernez*^{115,116)} untersuchten Präparat tribolumineszent.
24. Cadmiumnitrat von *Trautz*¹⁰⁹⁾ in 1 – 2 cm großen Stücken erstarrter Schmelze nicht tribolumineszent befunden, war es sehr wohl in einem anderen, *Gernez*^{115,116)} vorliegenden Präparat.
25. Natriumpyrophosphat in 3 – 8 mm großen Kristallen von *Trautz*¹⁰⁹⁾ ohne, in einem anderen Präparat von *Gernez*^{115,116)}

26. Kalialaun. Auch hier ist der Widerspruch zwischen *Gernez's*^{115,116)} und *Trautz's*¹⁰⁹⁾ beiderseits an großen Kristallen ausgeführten Versuchen auffallend. Der letztere fand keine Tribolumineszenz.
27. Magnesiumplatincyranür verhielt sich ebenso.^{109,115,116)}
28. Natriumbromid fand *Gernez*^{115,116)} in Form erstarrter Schmelze tribolumineszent, während *Trautz*¹⁰⁹⁾ an kleinen, feuchten Kristallen keine Tribolumineszenz auffand.
29. Ammoniumformiat fand *Trautz*¹⁰⁹⁾ in 1- 2 mm großen alten Kristallen sehr hell tribolumineszent, während er an der erstarrten Schmelze diese Eigenschaft nicht zu finden vermochte.
30. Wasserhaltiges Natriumazetat untersuchte *Trautz*¹⁰⁹⁾ in 1 – 2 mm großen alten Kristallen, die er nicht tribolumineszent fand, ferner in feuchten, kleinen, frischen Kristallen, die tribolumineszierten.
31. Strontiumchlorat. Hier fand *Trautz*¹⁰⁹⁾ an einem alten Präparat Tribolumineszenz, nicht aber an einem frischen.
32. Mannit. *Tschugaeff*⁸⁶⁾, *Phipson*⁵⁸⁾ und *Gernez*^{115,116)} hatten tribolumineszente Kristalle, *Trautz*¹⁰⁹⁾ dagegen nicht.
33. Glykokoll fand *Trautz*¹⁰⁹⁾ nur in etwa 1 cm großen Kristallen tribolumineszent, nicht in kleinen.
34. Neutrales Kaliumoxalat in 1 – 3 cm großen Kristallen fand *Trautz*¹⁰⁹⁾ nicht tribolumineszent, wohl aber ein anderes Präparat (3- 7 mm große Kristalle), allerdings schwach.
35. Asparagin hatte *Tschugaeff*⁸⁶⁾ tribolumineszent befunden, während *Trautz*¹⁰⁹⁾ schöne ½ - 3 cm große Kristalle nicht tribolumineszent fand.
36. Kaliumantimonyltartrat. *Trautz*¹⁰⁹⁾ fand 2- 6 mm große Kristalle schwach, das Pulver nicht tribolumineszent, *Gernez*^{115,116)} beobachtete auch die Tribolumineszenz des Salzes.
37. 1 – 3 Dinitrobenzol hatte *Tschugaeff*⁸⁶⁾ tribolumineszent gefunden, *Trautz*¹⁰⁹⁾ prüfte feine Kristallnadeln ohne Erfolg.
38. Methacetin.
39. Symmetrischer Diphenylthioharnstoff.
40. Sulfanilsäure.

41. Hydrochinon fand *Tschugaeff*⁸⁶⁾ alle tribolumineszent, während *Trautz*¹⁰⁹⁾ der kleine Kristalle untersuchte, diese nicht tribolumineszent fand.
42. Hippursäure von *W. Arnold*⁷⁴⁾ später auch von *W.J. Pope*⁸⁰⁾ tribolumineszent befunden und zwar hell tribolumineszent, war dies durchaus nicht in den Präparaten, die *Trautz*¹⁰⁹⁾ untersucht hat. Er prüfte 1 – 10 mm große, alte Kristalle und ganz frisch aus Wasser kristallisierte von 1- 2 cm Länge, doch ohne jeden Erfolg.
43. p-Oxybenzoesäure, nach *Tschugaeff*⁸⁶⁾ sehr schwach tribolumineszent, war es garnicht bei den von *Trautz*¹⁰⁹⁾ an Pulver ausgeführten Versuchen.
44. Phtalimid desgleichen.
45. Die Verbindung von Triphenylmethan und Benzol triboluminesziert nach *Tschugaeff* nicht, wenn frisch, wohl aber, wenn geschmolzen, kurze Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt und dann aus Äther oder Toluol umkristallisiert.
46. Die Verbindung von Thiophen und Triphenylmethan desgleichen.
47. β -Naphthol von *Tschugaeff*⁸⁶⁾ tribolumineszent befunden, von *Trautz*¹⁰⁹⁾ nicht tribolumineszent befunden, der Pulver untersuchte.
48. Cholesterin nach *Tschugaeff*⁸⁶⁾ tribolumineszent, ergab in kleinen Blättchen von *Trautz*¹⁰⁹⁾ untersucht keine Tribolumineszenz.
49. Chininmonochlormethylat. *Trautz*¹⁰⁹⁾ fand bei einem Präparat, feinen Kristallen und Kristallmehl helle Tribolumineszenz, während ein anderes, 2 – 4 mm große Kristalle sie nicht aufwies.
50. Chininmonojodmethylat fand *Trautz*¹⁰⁹⁾ in kleinen Kristallen, nicht aber in Pulverform tribolumineszent.
51. Cinchonidin, das bei der Untersuchung durch *Tschugaeff*⁸⁶⁾ Tribolumineszenz zeigte, fand *Trautz*¹⁰⁹⁾ nicht tribolumineszent. Er benützte 3 – 10 mm große Kristalle.
52. Natriumcamphorat. *Trautz*¹⁰⁹⁾ fand das Pulver nicht tribolumineszent. *Gernez* sah Tribolumineszenz an Kristallen.
53. Chininsäure desgleichen.
54. Calciumhypophosphit. *Tuson*⁵⁵⁾ beobachtete daran Tribolumineszenz, *Trautz*¹⁰⁹⁾ prüfte kleine Kristalle davon ohne Erfolg.

55. Quecksilberchlorür. *Phipson*^{51,58)} und lang vor ihm *Scheele*²⁸⁾ fanden kleine Kristalle davon tribolumineszent. Der Letztere beobachtete, daß wiederholte Sublimation die Fähigkeit zur Tribolumineszenz zerstört und *Trautz*¹⁰⁹⁾ hat gleichfalls am sublimierten Quecksilberchlorür sie nicht finden können.

6. Das Tribolumineszenzlicht.

Das Tribolumineszenzlicht geht i. allg. von nur kleinen leuchtenden Flächen aus, ist aber da meist sehr hell und dauert auch meist nur kurze Zeit.

Doch gibt es immerhin eine größere Anzahl „nachleuchtender“ Stoffe. Solche sind z. B. ¹⁰⁹⁾

Kaliumbromat, schwach

Kaliumsulfat, frisch dargestellt, helles, aber kurzes Nachleuchten.

Calciumchlorid. Hexahydrat,⁵⁾ als erstarrte Schmelze nachleuchtend.

Zucker.

Resorcin, sublimiert. Sehr helle Tribolumineszenz mit sehr langer Nachwirkung.

Dreistündiges Erhitzen auf 100° verändert diese Eigenschaft des Stoffs nicht.

Kreosolkarbonat leuchtet ebenfalls lange und hell nach.

Saccharin aus Aceton kristallisiert. Nachwirkung der Tribolumineszenz ca. 3 sec.

Benzoyl-β-naphtylamin. Sehr helles Licht. Dauer der Nachwirkung 6 – 8 sec.

Chininvalerat.⁵⁸⁾

Die Nachwirkung kann von mechanischer oder elektrischer Nachwirkung oder von Phosphoreszenz herrühren. Es liegt bis jetzt keine Ursache vor, noch andere Erklärungen dafür zu versuchen.

Die Helligkeit der Tribolumineszenz ist auf gleichgroße leuchtende Flächen bezogen, nicht sehr verschieden.

Die Farbe der Tribolumineszenz hängt nicht bloß vom Absorptionsspektrum des betreffenden Kristalls ab. Sie ist in den meisten Fällen weiß oder violett (z. B. bei salzsaurem Anilin), oder bläulich (d-N-Äthyl- α -Chinolon), seltener grün (Pentadecylparatolyketon) oder gelb (Natriumfluorid). Rote Tribolumineszenz wurde noch nicht mit Sicherheit beobachtet, soweit mir bekannt ist. Denn das Licht beim Schleifen sehr harter Stoffe dürfte auf Glühphänomene zurückzuführen sein.

Bis jetzt hat man selten das Spektrum der Tribolumineszenz untersucht. Bei Zucker^{78,79)} ist dies geschehen. Ein rotierender Zuckerblock wurde mit einem Hammer angeschlagen und die geschlagene Stelle durch ein Spektroskop betrachtet. Das Spektrum war kontinuierlich und reicht nach kürzeren Wellen hin bis zur Linie F. *Levisons*⁹⁸⁾ Tribophosphoroskop, das zur Untersuchung jeder Tribolumineszenz dienen soll, besteht aus einer rotierenden Scheibe, worauf die Kristalle aufgeklebt werden. Man erregt die Tribolumineszenz durch ein dagegegehaltenes Stück Holz oder Metall. Hell gefärbtes Zinksulfid (Blende) sandte orangefarbenes Licht aus, das zwischen C und E lag. Die Nachwirkung, die sich hier, wie mit einem *Becquerel'schen* Phosphoroskop messen läßt, dauerte 0,02 sec.

Die Tribolumineszenzspektren scheinen kontinuierlich zu sein, aber man kann das oft nicht mit Sicherheit sagen, da die Helligkeit oder Dauer meist zu klein ist.

Es ist kein Fall sicher bekannt, wo die Tribolumineszenz sich als abhängig vom umgebenden Medium gezeigt hätte. Die ist verständlich, da wir nur solche Erscheinungen als Tribolumineszenz bezeichnet haben, die ihren Sitz in den Kristallen haben. Diejenige Tribolumineszenz, die etwa beim Reiben außen an den Kristallen sich bemerklich macht, hängt von der Dielektrizitätskonstante des Mediums ab, soweit sich das nach unseren sehr dürftigen Kenntnissen auf diesem Gebiet beurteilen läßt.

Der Einfluß der Temperatur ist stets gering und läßt sich meist gar nicht nachweisen, sofern keine temporäre Tribolumineszenz in Betracht kommt. Dieser letztere Fall ist schon besprochen, denn außer der Herabsetzung der Erregbarkeit der Kristalle ist hier, wie sonst höchstens eine minimale Abnahme der Helligkeit mit steigender Temperatur zu bemerken und auch diese scheint mir zweifelhaft zu sein.

Ein Einfluß von Vorbelichtung ist bis jetzt bei den eigentlichen Tribolumineszenzerscheinungen nicht nachgewiesen. Versuche, die Trautz und Schorigin¹⁰⁷⁾ mit Baryumbromat angestellt haben, lassen keinen Einfluß erkennen im Gegensatz zu den Ansichten von Giobert^{15,16)} der die Vorbe-

lichtung als wesentlich für das Zustandekommen der Kristallolumineszenz angesehen hatte.

7. Zusammenfassung.

Kristallolumineszenz, Kryolumineszenz und Lyolumineszenz scheinen nach unseren bisherigen Erfahrungen besondere Fälle von Tribolumineszenz zu sein. Die Tribolumineszenz dürfte in elektrischen Funken bestehen, welche durch piézoelektrische Spannungen erzeugt sein werden. Einfache Betrachtungen haben gezeigt, weshalb Unregelmäßigkeiten sich in allen Kristallen finden müssen, und es ergibt sich, daß man u.a. thermische Nachwirkung, Fremdstoffen (als Einschlüsse oder isomorph beigemischt) und Umwandlung in andere Modifikationen zur Erklärung heranziehen kann. Auffallend ist, daß Tribolumineszenz bei vielen Stoffen nicht an jeder Probe hervorgebracht werden kann, sondern oft eine besondere Vorgeschichte der Stoffe erfordert, oft durch Beimischungen begünstigt wird und doch anscheinend auch bei ganz reinen Stoffen vorkommt. Dies spricht dafür, daß sie in verschiedenen Fällen piézoelektrische Erregbarkeit der Kristalle sein, die bekanntlich bei Kristallen aller Kristallsysteme vorkommen kann.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Freiburg i.B.,

7. Februar 1910.

