

abzubauen, weist darauf hin, daß eine Proportionalität zwischen dem Grad des Säureabbaues und dem Reduktionsvermögen nicht notwendig zu bestehen braucht, ja es muß wohl in Betracht des Reversionsvermögens aller Mineralsäuren direkt als ein Ausnahmefall angesehen werden, wenn eine solche eintritt. Die von M. Bergmann und H. Machemer¹³⁾ angegebene Methode, den Grad des Abbaues durch das Reduktionsvermögen zu bestimmen, erscheint deshalb, ganz abgesehen von den von K. Heß, K. Dziengel und H. Maas¹⁴⁾ erhobenen Bedenken, grundsätzlich nur dann zulässig, wenn der Nachweis dieser Proportionalität erbracht ist.

Die von uns beschriebenen Wirkungen des Chlorwasserstoffs unter Sättigungsdruck erinnern in vieler Hinsicht an die von B. Helferich und S. Böttger¹⁵⁾ beobachtete Wirkung von wasserfreiem Fluorwasserstoff auf Cellulose. Ein Unterschied ist nur dahin gehend festzustellen, daß sich die Cellulose in der 100%igen Fluorwasserstoffsäure löst, was bei dem Chlorwasserstoff nicht der Fall ist. Dagegen dürfte das von den beiden Forschern als „Cellan“ bezeichnete Produkt insofern unseren Verbindungen ähnlich sein, als es sich ebenfalls um ein Reversionsprodukt handelt, das aber trotz der anscheinenden Unzerlegbarkeit der aus ihm bereiteten Acetylverbindung kaum einheitlich sein dürfte.

Wie wir feststellten, baut 100%iger Bromwasserstoff die Cellulose in grundsätzlich ganz gleichartiger Weise ab wie der Chlorwasserstoff, die Wirkung ist aber rascher und aggressiver. Es ist in diesem Falle bedeutend schwerer, die erheblichen Mengen anhaftenden Bromwasserstoffs zu entfernen, und bei wenig verlängerter Einwirkung tritt, wie dies ja von der Bildung der Halogenosen her bekannt ist, Brom in fester Bindung in das Zuckermolekül ein.

¹³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 316 [1930].

¹⁴⁾ Ebenda 63, 1922 [1930].

¹⁵⁾ Liebigs Ann. 476, 150 [1929].

Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, daß sich Cellulose unter Anschluß von Wasser durch Chlorwasserstoff unter erhöhtem Druck zu einem Gemisch niedermolekularer Glucoseanhydride abbauen läßt. Zu diesem Zweck arbeitet man am besten beim Sättigungsdruck des Chlorwasserstoffs; die günstigste Temperatur liegt zwischen 20° und 30°. Unter diesen Bedingungen tritt der vollständige Abbau innerhalb 10 h ein.

2. Der Abbau findet auch dann statt, wenn die Cellulose von indifferenten organischen Flüssigkeiten bedeckt ist. Jedoch wird dann die Geschwindigkeit des Aufschlusses je nach der Natur der betreffenden Flüssigkeit verschieden stark gebremst; unter Benzin wird z. B. der vollständige Abbau erst nach etwa 24 h erreicht.

3. Das so erhaltene Abbauprodukt stellt nach der Befreiung vom anhaftenden Chlorwasserstoff ein weißes Pulver dar, das in Fraktionen mit verschiedener Drehung zerlegt werden konnte. Es handelt sich hauptsächlich um 1-, 2- und 3-molekulare Anhydride, die durch 1%ige Salzsäure weitgehend gespalten werden.

4. Ganz allgemein müssen beim Säureabbau die drei Vorgänge: Depolymerisation, Hydrolyse und Reversion scharf unterschieden werden. Die vorliegende Methode gestattet es, Abbau und Reversion getrennt zu untersuchen. Die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf niedermolekulare Zucker wird als bequemes Mittel erkannt, um diese in ihre Anhydride zu verwandeln und so die revertierende Wirkung allein zu studieren.

5. Außer anderen hochmolekularen Kohlenhydraten wie Stärke, Inulin, Mannan und Xylan konnten auch Seidenfibroin, Wolle, Horn und ähnliche Naturstoffe zu niedermolekularen Anhydriden abgebaut werden. Über die Versuche zu 4 und 5 wird noch besonders berichtet werden. [A. 15.]

Die Elementarprozesse der Chemilumineszenz.*)

Von Dr. H. BEUTLER,

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.

Nach einem Vortrag in der Fachgruppe für Photochemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Wien 1931.

Inhalt: I. Chemilumineszenz als partielle Überschreitung der Strahlungsintensität des schwarzen Körpers. II. Chemilumineszenz als Primärprozeß. III. Die Elementarreaktionen, die zur Chemilumineszenz führen. IV. Die Lichtausbeute. V. Die Übertragung der chemischen Energie in Lichtenergie.

(Eingeg. 23. Oktober 1931)

Der Begriff der Chemilumineszenz deckt sich ungefähr mit dem der kalten Flamme und des kalten Lichtes, solange nicht elektrische Entladungen mitwirken. Als Beispiel sei das Glühwürmchen genannt, das ein Ideal für die Vervollkommenung der Beleuchtungstechnik bildet. Wahrscheinlich findet bei solchen biologischen Vorgängen ein hoher Umsatz von chemischer Energie in Lichtenergie statt, eine viel bessere „Lichtausbeute“ wird gewonnen als bei den Chemilumineszenzen, die bisher im Laboratorium erzeugt worden sind.

I. Chemilumineszenz als partielle Überschreitung der Strahlung des „schwarzen Körpers“.

Lichterscheinungen, die beim Ablauf von chemischen Reaktionen auftreten, sind im allgemeinen noch nicht als Chemilumineszenz anzusprechen. In der

Flamme der Hefner-Kerze leuchtet der Kohlenstoff lediglich infolge der hohen Temperatur der Flammengase, ebenso wie der Auerstrumpf oder ein Platindraht, den man in den Bunsenbrenner einführt. Die Emission eines solchen Temperaturstrahlers ist unabhängig davon, ob die Wärmeenergie durch elektrischen Strom oder durch chemische Reaktion zugeführt wird. Die Verteilung der Lichtenergie auf die verschiedenen Wellenlängen ist lediglich abhängig von den optischen Eigenschaften des betreffenden Körpers und ist eine Funktion der Temperatur nach der bekannten Planckschen Strahlungsformel. Es besteht dann ein Gleichgewichtszustand zwischen den Intensitäten der verschiedenen Wellenlängen gemeinsam mit dem Boltzmannschen Gleichgewicht der Verteilung der Molekularenergie auf die kinetischen und inneren Freiheitsgrade der Moleküle bei der betreffenden Temperatur.

Eine Chemilumineszenz, die Anregung eines Spektrums unmittelbar durch eine chemische Reaktion, ist nach Haber und Zisch (1) erst dann anzunehmen, wenn in gewissen Spektralbereichen — vornehmlich im Sichtbaren — eine größere Lichtintensität emittiert wird, als sie einem „schwarzen Körper“ von der Temperatur entspricht, die in der Reaktionszone erzeugt wird. Es

*) Die Ausführungen nehmen Bezug auf die vor kurzem hier erschienenen Arbeiten: „Der photochemische Primärprozeß“ von H. Sponer (43, 823 [1930]), „Einige physikalische und chemische Probleme der Lichttechnik“ von M. Pirani (44, 395 [1931]) und „Atomreaktionen“ von M. Polanyi (44, 597 [1931]).

stellt sich also kein Gleichgewicht der Temperatur und der Strahlung im Reaktionsraum ein. In der Abb. 1 wird das Verhalten im Gleichgewichtszustand dargestellt. Links ist die Kurve für die Anzahl von Teilchen

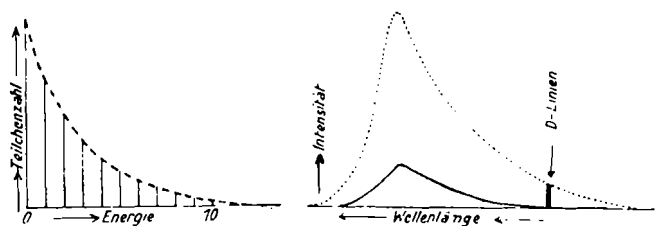


Abb. 1. Verteilung der inneren Energie und Strahlung eines schwarzen oder grauen Körpers bei Vorliegen eines thermischen Gleichgewichts.

(Ordinate) mit wachsender Energie (Abszisse) wiedergegeben, wobei zwei Freiheitsgrade der inneren Energie berücksichtigt sind. Rechts ist dazu die Strahlungskurve gezeichnet, die ein „schwarzer Körper“ dieser Temperatur aufweist. Diese gibt punktiert die Emission eines Platindrahts in der Bunsenflamme wieder. Die Bunsenflamme selbst ist durchsichtig, sie emittiert daher viel schwächer als ein „schwarzer Körper“ (ausgezogene Kurve). Fügen wir ihr Natriumdampf zu, so wird sie im Bereich der D-Linien undurchsichtig: für diese Wellenlängen wird die Kurve des „schwarzen Körpers“ gerade erreicht (2). Wir haben also in der gelben Bunsenflamme einen selektiv-„schwarzen“ Strahler vor uns, aber keine Chemilumineszenz.

Das Besondere in der gefärbten Bunsenflamme ist die „Zerstreuung“ (das heißt hier Zerstückelung) der frei gewordenen chemischen Energie bis zur Erreichung des thermischen Gleichgewichts, bevor die Lichtemission einsetzt. Bewirkt wird diese Aufteilung der Energie wesentlich durch den hohen Druck von 1 at in der Bunsenflamme; die Anzahl der Molekularstöße auf jedes Teilchen beträgt dann etwa 10^{10} pro Sekunde, und die nascenten, energiereichen Teilchen aus der Reaktion haben im Mittel viele tausend energieentziehende Stöße erlitten, bevor sie auf ein Na-Atom treffen. Wird dagegen bei stark vermindertem Druck in einem Rohr eine Reaktion durchgeführt, so kann ein Teil der nascenten Teilchen die Energie bis zum Auftreffen auf die Gefäßwand bewahren. Dann wird beim Zusatz eines Gases (wie Na) diesem im Stoß die Energie der nascenten Teilchen übertragen werden, bevor vollständige Zerteilung der Energie durch viele Stöße eingetreten ist. Die so

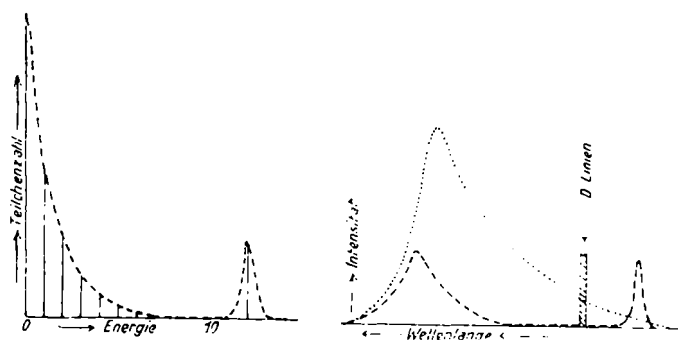


Abb. 2. Verteilung der inneren Energie und der Strahlung bei Vorliegen eines „stationären“ Zustands, der Chemilumineszenz bewirkt.

angeregten Na-Atome beziehen die Lichtenergie ihrer Ausstrahlung direkt aus der chemischen Reaktionsenergie — nicht aus einer thermischen Gleichgewichtsverteilung. Es tritt hierbei also kein Gleichgewichtszustand, sondern nur ein stationärer Zustand ein, der in Abb. 2 dargestellt ist. Die Energieverteilungskurve links

zeigt, daß eine gewisse Menge nascenter Moleküle von hoher Energie vorhanden ist, die zu der sonst vorhandenen, einer niedrigeren Temperatur entsprechenden Gleichgewichtsverteilung hinzukommt. In der Abb. 2 ist der gleiche Betrag der Gesamtenergie gewählt wie auf der entsprechenden Kurve in Abb. 1. Die dazugehörige Emissionskurve ist nun nicht die (punktierte) Gleichgewichtskurve, sondern die gestrichelte Kurve, die bei kurzen Wellenlängen ein zweites, sehr schwaches Maximum aufweist. Die Ausstrahlung kann nur dann erfolgen, wenn wir einen für einen günstigen Wellenlängenbereich „schwarzen“ Körper einführen. Wird z. B. Natriumdampf zugesetzt, dessen D-Linien durch die Energie des zweiten Maximums angeregt werden können (also längerwellig liegen), so könnte die gesamte Anzahl von Quanten, welche die D-Linien energetisch übertreffen, auf das Natrium im Stoß übertragen werden (siehe Abbildung). Die Emissionsintensität der D-Linien kann so durch einen schnell wirkenden Übertragungsmechanismus auf das Vielfache der dem „schwarzen“ Körper entsprechenden Intensität ansteigen. Wenn die Energie dieser stärkeren als „Schwarzer-Körper“-Strahlung durch chemische Prozesse geliefert wird, liegt eine Chemilumineszenz vor, gleichgültig, in welchem (beschränkten) Spektralgebiet diese Überschreitung auftritt¹⁾.

Da das thermische Gleichgewicht im Reaktionsraum nicht erreicht werden darf, hat der Übertragungsvorgang der Reaktionsenergie in Lichtenergie eine besondere Bedeutung. Das Studium der Chemilumineszenz bedeutet daher zum Teil die Untersuchung des Tausches der Energie zwischen Teilchen durch Stöße, zum anderen Teil die Analyse des Elementarvorganges. Der Weg hierzu ist das Studium der Druck- und Temperaturbedingungen und des Reaktionsverlaufs nach den bekannten Methoden und besonderen²⁾, die den Umsetzungen angemessen sind. Ferner ergibt die Quantentheorie eine Reihe von Bestimmungsstücken: sie läßt den Träger durch die spektroskopische Untersuchung des emittierten Lichts erkennen und ergibt die Beziehung, daß das emittierte Licht wesentlich nicht kurzwelliger sein darf, als es der Energiemenge entspricht, die in der Elementarreaktion frei wird.

II. Chemilumineszenz als Primärprozeß.

Dient bei einer Reihe von Vorgängen die Quantentheorie lediglich als Hilfsmittel zur Deutung von Prozessen, die nach der klassischen Physik wegen der Überschreitung der Emission des „schwarzen“ Körpers als chemiluminescent zu bezeichnen waren, so kann sie darüber hinausgehend weitere Prozesse als Chemilumineszenz charakterisieren, auch wenn die Intensität der Strahlung des „schwarzen Körpers“ für keinen Wellenlängenbezirk erreicht wird, und wenn primär andere Energiequellen, z. B. elektrische Entladungen, zur Anwendung gelangen. Diese Aussage ist vorläufig beschränkt auf den Bildungsprozeß zweiatomiger Moleküle, deren Spektren theoretisch bekannt sind. Die Bandentheorie ergibt, daß Ausstrahlungen bei besonderen Wellenlängen als Folge der Bildung von Molekülen aus Atomen im Gasraum auftreten. Dieses sind kontinuierliche Bereiche der Wellenlängenskala, die sich in verschiedener Ausdehnung an die Seriengrenzen, die „Konvergenzstellen“, von Bandenzügen anschließen.

¹⁾ Besondere Bedeutung hat auch die Anregung von Atomzuständen weit über die Gleichgewichtsverteilung hinaus in den Gasentladungsröhren. Siehe Aufsatz Pirani.

²⁾ Vgl. Aufsatz Polanyi.

Eine Bandenserie kommt bekanntlich dadurch zustande, daß zwischen zwei Elektronentermen eines Moleküls, denen Schwingungs- und Rotationsquanten überlagert sind, ein Übergang stattfindet. In Abb. 3 sind zwei „Potentialkurven“ solcher Elektronenterme gezeichnet: Abszisse ist der Kernabstand im Molekül, Ordinate die innere Energie (vgl. Aufsatz Spöner); die einzelnen Niveaustiche der beiden Kurven geben die Schwingungsquanten an. Die Bandenserie der Absorption aus dem Grundzustand bedeutet die Anregung des oberen Elektronenterms + Anregung einer beliebigen Zahl von (oberen) Schwingungen;

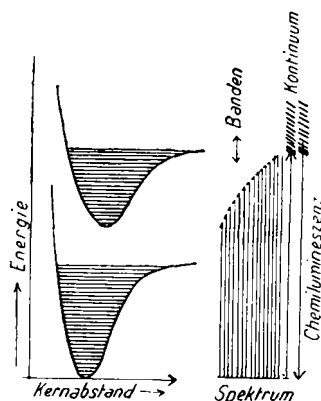


Abb. 3a. Potentialkurven eines Moleküls und Absorptionsserie aus dem Grundzustand. Dem Seriengrenzenkontinuum kann in Emission eine Chemiluminiscenz entsprechen.

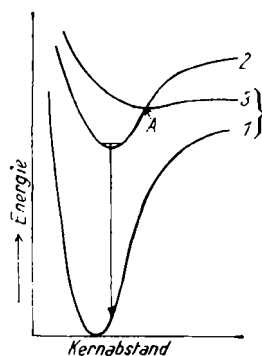


Abb. 3b. Die Absorptionsserie von dem Term 1 nach Term 2 zeigt bei A eine Prädissoziation, indem 2 strahlungslos in 3 übergeht. Im dazu inversen Prozeß können zwei freie Atome von 3 bei A nach 2 übergehen und durch Emission den stabilen Term 1 bilden.

die Grenze dieser Serie ist die Anregung des oberen Elektronenterms + Anregung sämtlicher Schwingungsquanten (= Dissoziation) des oberen Terms. Im Kontinuum, das sich der Seriengrenze nach Violett zu anschließt, wird außerdem noch den beiden Teilen des dissoziierenden Moleküls kinetische Energie übertragen. Der inverse Prozeß zu dieser photochemischen Dissoziation ist die Vereinigung der beiden getrennten Atome unter Lichtemission zu einem stabilen Molekül.

Der kontinuierliche Charakter der Emission wird dadurch hervorgerufen, daß außer der quantisierten Bindungsenergie noch variable Beträge kinetischer Energie (Relativbewegung beider Atome) bei der Vereinigung als Strahlung frei werden. Der spektroskopische Nachweis eines solchen Grenzkontinuums zeigt also an, daß die Bildung der Moleküle aus den betreffenden Atomen im Gasraum stattfindet. Die spektroskopische Analyse läßt unter Berücksichtigung sämtlicher im Gasraum anwesenden Molekülarten dieses Grenzkontinuum sicher feststellen und ergibt den Beweis für den Ablauf der betreffenden Molekülbildungsreaktion. Die Emission ist eine Chemiluminiscenz, weil ihre Energie unmittelbar der Molekülbildung entstammt. Die primäre Zuführung der Energie kann dabei auch durch elektrische oder thermische Energie erfolgen. Die Intensität der Emission in dem betreffenden Gebiet braucht die Intensität der Strahlung des „schwarzen Körpers“ nicht zu erreichen, die Natur des Emissionsvorganges als Folge chemischer Reaktion ist durch die Bandentheorie gesichert.

III. Elementarreaktionen, die zur Chemiluminiscenz führen.

Die Chemiluminiscenz von Gasreaktionen sei nun im einzelnen unter dem Gesichtspunkte des Reaktionsmechanismus behandelt, der die Energie liefert.

1. Der einfachste Prozeß der Lichtemission aus chemischer Energie ist das schon erwähnte Vereini-

gungsleuchten, das den inversen Prozeß zu der photochemischen Dissoziation $AB + h\nu \rightarrow A + B$ bedeutet.

Nach dem Schema $A + B \rightarrow AB + h\nu$ findet Molekülbildung unter Emission der Bildungsenergie statt. Während des Stoßvorganges wird die Bildungswärme ausgestrahlt, die Lichtenergie hat also in der chemischen Energie ihren direkten Ursprung, die vermehrt wird um den kleinen, kontinuierlich veränderlichen Anteil der Energie der Relativbewegung der Stoßpartner. Beispiele hierfür bilden das Leuchten der Halogene bei erhöhter Temperatur (3) und einige Kontinua in Metaldampfspektren (4). Auch bei der Vereinigung von Natriumdampf mit Brom (5) und Jod oder Kaliumdampf mit Chlor, Brom oder Jod (6) treten kontinuierliche Banden auf, die der Vereinigung der Alkali- mit Halogenatomen ihre Energie unmittelbar verdanken. Molekülbildung kann beim einfachen Stoß nur erfolgen, wenn die Chemiluminiscenz auftritt, da dann die Ausstrahlung der einzige Weg ist, auf dem die Bindungswärme (plus Relativenergie) der beiden Atome zwecks Bildung eines stabilen Moleküls abgeführt werden kann. Die Möglichkeit dieser Emission (optische Übergangswahrscheinlichkeit) ist aber nach der Bandentheorie nur dann vorhanden, wenn die beiden Atome sich in Zuständen befinden, in welche der Elektronen-Grundterm des Moleküls durch bloße Schwingungssteigerung nicht auseinanderfällt. Die Atomterme müssen vielmehr solche sein, die bei der Dissoziation (durch Schwingung) eines angeregten Molekülzustandes entstehen.

Es können danach die normalen Atome $K + Br$ sich unter Ausstrahlung zu einem Ionenmolekül (KBr und entsprechend $NaBr$, NaJ , KCl . . .) vereinigen. Unpolare Moleküle (z. B. H_2 , O_2 , Cl_2) können aber nicht unter Emission beim Stoß aus zwei normalen Atomen entstehen (H , O , Cl), sondern nur der Stoß angeregter mit normalen Atomen ($H^* + H$, . . .) kann Molekülbildung unter Emission zur Folge haben (7). Dagegen kann sich z. B. CN , SiN . . . aus normalen Atomen N und C unter Lichtemission bilden, da das normale, im Grundterm zweiwertige C -Atom bei der Bindung in seinen vierwertigen Zustand im Grundterm des CN unter Elektronensprung übergeht (8). Diese Gesetze der Übergangswahrscheinlichkeit bei der Emission sind die gleichen wie für die Absorption, welche die photochemische Dissoziation in die verschiedenen Atomterme bewirkt. Der Anfangszustand und der Endzustand des Systems müssen durch einen Elektronensprung verknüpft sein.

Die Wahrscheinlichkeit für die Molekülbildung unter Emission ist dann gleich der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Elektronentermen (getrennte Atome \rightleftharpoons vereinigt Molekül), also in der Größenordnung von maximal etwa 10^8 pro Sekunde. Dadurch ist die Ausbeute der Stöße zwischen Atomen für Molekülbildung sehr begrenzt. In Abb. 4 ist die Emissionskurve der Atome im Stoßzustande aufgezeichnet: in 10^{-8} s könnte die Hälfte dieser Gebilde unter Ausstrahlung ein stabiles Molekül ergeben. Nach etwa 10^{-12} s haben sich die Atome jedoch bereits wieder voneinander entfernt: länger währt die Stoßdauer nicht. In dieser Zeit kann aber nur der etwa 10⁴te Teil emittieren, also nur jeder etwa 10 000ste Stoß zweier Atome kann zur Molekülbildung und zur Chemiluminiscenz führen (9). Die Stoßausbeute kann diesen Wert nicht überschreiten, da Strahlungswahrscheinlichkeiten, die wesentlich größer als 10^8 pro Sekunde sind, im sichtbaren und nahen Ultraviolett nicht auftreten. Auch wenn sich ein angeregtes Natriumatom mit einem normalen oder angeregten Jod-

atom vereinigt, ist nicht zu erwarten, daß die Ausbeute größer wird.

Erwähnt sei noch der Fall der Prädissoziation im Absorptionsspektrum. Dieser findet seine Erklärung durch eine Überschneidung der Potentialkurven der Molekülterme (bei A in Abb. 3 b), welche die Möglich-

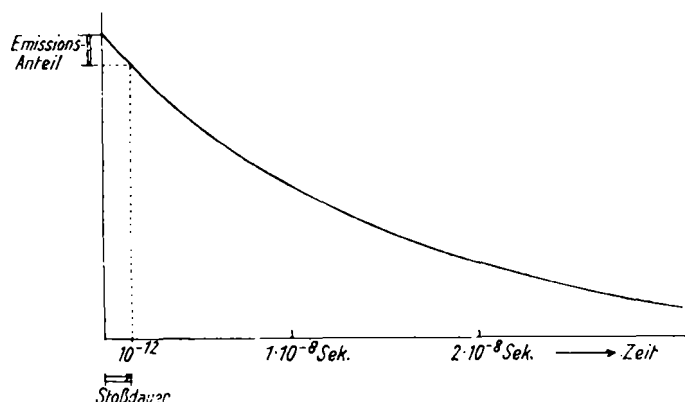


Abb. 4. Nur den kleinen Bruchteil von etwa 10^{-12} sec (zu groß gezeichnet) von der Halbwertslebensdauer etwa 10^{-8} sec eines strahlungsfähigen Ternis bleiben zwei Atome im Stoßzustand; nur der etwa zehntausendste Teil solcher Stöße kann deshalb eine Emission ergeben.

keit eines strahlungslosen Überganges des Moleküls zwischen beiden Termen an dieser Stelle bedeutet. Es kann dann auch eine Molekülbildung aus den Atomen in solchen Zuständen erfolgen, in die der Grundzustand zerfällt, indem diese Atome während des Stoßes im Überschneidungsgebiet bei A strahlungslos auf die Kurve des angeregten Moleküls übergehen. Dieser neue Zustand kann dann durch Ausstrahlung stabilisiert werden, wieder mit der Übergangswahrscheinlichkeit von etwa 10^8 pro Sekunde bei 10^{-12} s Stoßdauer, also etwa 10^{-4} Ausbeute, und so der Grundzustand oder ein metastabiler Term des Moleküls gebildet werden. Bei dem Nachleuchten des aktiven Stickstoffs ist die Mitwirkung dieses Mechanismus wahrscheinlich.

Experimentell ist das Vereinigungsleuchten von Brom- oder Jodmolekülen sehr leicht aufzuweisen. Erhitzt man ein evakuiertes, zugeschmolzenes Quarzrohr, das etwas Brom oder Jod enthält, am oberen Ende im Leuchtgasgebläse, so tritt dort ein Volumenleuchten des Gases auf, das auch im unverdunkelten Zimmer sichtbar ist. Infolge der hohen Temperatur werden die Halogenmoleküle in Atome dissoziiert, die teilweise metastabil angeregt werden, da ein entsprechender Term dicht über dem Grundzustand des Atoms liegt. Beim Stoß eines metastabilen auf ein normales Atom kann Molekülbildung unter Lichtemission eintreten (3).

Obgleich hierbei die Energie thermisch zugeführt war, stammt die Lichtenergie unmittelbar aus der chemischen Vereinigung. Es liegt deshalb eine Chemilumineszenz vor. Man könnte auch die primäre Zerlegung der Halogenmoleküle mit Hilfe elektrischer Energie ausführen und würde auch dann das spezifische Emissionskontinuum einer Chemilumineszenz der Halogenmolekülbildung zuordnen. Nicht jeder Stoß der beiden Halogenatome (angeregt + normal) kann zur Emission führen, sondern nur jeder etwa 10⁴te, weil die Emissionswahrscheinlichkeit um soviel geringer als die Stoßdauer der Atome ist.

2. Infolge dieser geringen Ausbeute aller einfachen Stoßvorgänge wird sogar bis zu sehr niedrigen Drucken der Stoß von drei Teilchen eine große Bedeutung besitzen. Diese tritt besonders dann hervor, wenn die Strahlungsübergangswahrscheinlichkeit verschwindend

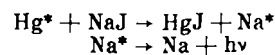
gering ist, wenn also z. B. normale Wasserstoffatome aufeinanderstoßen. In solchen Fällen ist stets die Mitwirkung eines dritten Teilchens beim Stoß notwendig, um die Energie der Molekülbildung abzuführen. Da das gebildete Molekül seine Energie nicht als Strahlung abgeben kann, wird diese in innere und kinetische Energie umgewandelt. Das dritte Teilchen beim Stoß kann nun die Bildungswärme zur Anregung eines seiner Elektronenterme aufnehmen und diese nach der Verweilzeit (etwa 10^{-8} s) ausstrahlen: es leuchtet in Chemilumineszenz.

Das Schema dieses Vorgangs lautet $A + B + C \rightarrow AB + C^*$; $C^* \rightarrow C + h\nu$. Experimentelle Beispiele für diesen Vorgang bilden die Chemilumineszenzen, die in „aktivem“ Wasserstoff (10) oder Stickstoff (11) auftreten. Diesen zugefügte Metaldämpfe, wie Na, K, Zn, Cd, Hg, werden zur Lichtemission angeregt, indem sie einen Teil der Bildungswärme des H_2 oder N_2 beim Stoß zur Anregung eines ihrer Elektronenterme verwenden. Jeder Dreierstoß kann zur Molekülbildung führen, zur Ausstrahlung ist das Vorhandensein eines instabilen Elektronenterms in der Nähe oder unterhalb der Bildungsenergie erforderlich. Deshalb unterbleibt die Ausstrahlung bei der Rekombination zweier H-Atome an anderen oder an H_2 -Molekülen.

3. Wir wenden uns nun der Umsetzung von Molekülen mit Atomen zu.

Bei der Zerlegung eines Moleküls durch Reaktion mit einem Atom kann das freiwerdende Atom sofort im angeregten Zustand gebildet werden und dann nach der Verweilzeit seine spezifische Strahlung aussenden. Das Schema ist $A + BC \rightarrow AB + C^*$; $C^* \rightarrow C + h\nu$. An diesem Prozeß ist wesentlich, daß die Anregung des Atoms C ihre Energie aus dessen Bildungsreaktion empfängt. Allerdings ist es bisher nur möglich gewesen, diese Art Chemilumineszenz zu erzeugen, wenn das Gas A in angeregtem Zustande zur Reaktion gebracht wurde. Es dürfte kaum gelingen, durch Umsetzungen unangeregter Atome A angeregte Teilchen C^* zu erhalten, die sichtbare Ausstrahlung ergeben. Denn die Differenz der Bindungswärmen der Moleküle AB minus BC muß dazu 40 000 bis 70 000 cal betragen. Die Bindung BC muß also sehr lose sein. Dieses widerspricht aber im allgemeinen der Existenz eines niedrigen instabilen Anregsterms im Atom C, der zur Emission erforderlich ist. (Für die Alkalien z. B. würde nur eine Umsetzung $Cl + Na_2 \rightarrow NaCl + Na$ oder $Cl + NaH \rightarrow HCl + Na$ energetisch eine Lichtemission ergeben können.)

Die Reaktion angeregter Atome A^* wird dagegen den zur Verfügung stehenden Energievorrat ($AB - BC$) um ($A^* - A$) erhöhen. Die bisher untersuchten Beispiele sind (12):



und entsprechend Cäsiumjodid und Kaliumjodid. Der Versuch wird so ausgeführt, daß die Salzdämpfe bei 700° im Quarzgefäß mit geringen Mengen Quecksilberdampf versetzt werden und Quecksilber-Resonanz-Licht eingestrahlt wird. Bei der durch Quecksilber sensibilisierten photochemischen Zersetzung der Salzdämpfe, die dann eintritt, ist eine starke Chemilumineszenz des entstehenden Natriumdampfes zu beobachten.

4. Weiterhin sei an derselben Reaktion eines Atoms mit einem Molekül der Fall betrachtet, daß die Reaktionswärme nicht im freiwerdenden Atom C, sondern im entstehenden Molekül AB verbleibt. Es kann nach dem Schema $A + BC \rightarrow AB^* + C$ die Bildung energiereicher Moleküle AB^* erfolgen. Ist deren Lebensdauer in einem

gequantelten Term gering, so werden sie ihre typische Strahlung emittieren. Ist sie größer, so wird die Energieabgabe durch Stoß überwiegen. Eine geringe Lebensdauer ist nur dann zu erwarten, wenn ein Elektronen-term von AB angeregt ist, eine hohe Lebensdauer (ungefähr 10^{-3} s), wenn lediglich ein hochquantiger Schwingungsterm angeregt ist. Der Stoß dieser nascenten Teilchen AB* wird auf alle im Reaktionsraum anwesenden Teilchen erfolgen: auf die Reaktionsprodukte, Ausgangsgase und zugefügte fremde Gase; alle können gemäß der Energie- und Impulssätzen die Energie aufnehmen. Besonders zu erwähnen ist die Anregung eines Ausgangsgases in der Versuchsanordnung der hochverdünnten Flammen (13)³⁾. In diesen wird Alkalimetall-dampf mit Halogen oder gasförmigen Halogenverbindungen zur Reaktion gebracht. Eine starke Chemiluminiscenz der D-Linien des Natriums wird durch Stoßübertragung der Reaktionsenergie AB* an bei der Reaktion unbeteiligte Alkaliatome hervorgerufen. Der Reaktionsverlauf ist verhältnismäßig kompliziert:

1. $\text{Na} + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{HgCl}$
2. $\text{Na} + \text{HgCl} \rightarrow \text{NaCl}^* + \text{Hg}$
3. $\text{NaCl}^* + \text{Na} \rightarrow \text{Na}^* + \text{NaCl}$
4. $\text{Na}^* \rightarrow \text{Na} + h\nu$

Erst bei der Reaktion 2 entstehen nascente Moleküle NaCl*, deren Energie zur Anregung der D-Linien ausreicht. Entsprechend ist der Reaktionsverlauf mit K- bzw. HgBr₂, HgJ₂-Dampf. Bei der Reaktion von Na (bzw. K) mit Halogenen wirken die Moleküle Na₂, K₂ wesentlich mit:

1. $\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{Cl}$
2. a) $\text{Na}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl}^* + \text{Na}$
b) $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl}^*$
3. $\text{Na} + \text{NaCl}^* \rightarrow \text{Na}^* + \text{NaCl}$
4. $\text{Na}^* \rightarrow \text{Na} + h\nu$

da bei den Versuchsbedingungen die Geschwindigkeit der Reaktion 2a trotz der geringen Konzentration von Na₂-Molekülen schneller ist als die von 2b.

Die Energie der nascenten NaCl-Moleküle ist in ihnen wesentlich als Schwingungsenergie enthalten (14). Deshalb können sie diese nur in kleinen Beträgen (als einzelne Schwingungsquanten) ausstrahlen und werden einen wesentlichen Teil des gesamten Betrages bis zum Stoß auf ein Natriumatom konservieren. Die Übertragung der Energie erfolgt durch denselben quantenmechanischen Prozeß, der bei der sensibilisierten Fluoreszenz wirksam ist (siehe unten).

5. In den bisher genannten Beispielen werden die Energiebeträge, die emittiert werden können, durch die Wärmetönung des chemischen Elementarprozesses begrenzt. Dieser Betrag kann um die Wärmeenergie der Teilchen überschritten werden (15) (wie bei der anti-Stokes'schen Strahlung). Der Betrag, der so hinzukommt, macht aber nur einige Prozent der Energie des sichtbaren Lichts (40 bis 70 kcal) aus, solange man bei mittleren Temperaturen arbeitet.

Eine wesentliche Überschreitung der Reaktionsenergie des Elementarprozesses kann nun durch den Vorgang der Energieanreicherung stattfinden. Er wurde, nachdem er schon von Haber und Zisch vermutet war, mit Hilfe metastabiler Quecksilbers in Fluoreszenzversuchen nachgewiesen (16). Beim Stoß zweier Hg-Atome mit je 4,6 V Anregungsspannung aufeinander kann die gesamte Energie (9,2 V) auf ein Teilchen übergehen und das andere in den Grundzustand zurückkehren. Das Schema des Prozesses ist $A^* + A^* \rightarrow A^{**} + A$;

$A^{**} \rightarrow A + h\nu$ und erklärt das Auftreten einer Strahlung von der halben Wellenlänge (doppelten Energie) des Elementarprozesses. Die Intensität dieser Strahlung muß gering sein, wie eine Übersichtsrechnung zeigt. Sie ist aber leicht nachweisbar, besonders deswegen, weil in diesem Wellenlängenbezirk schon jede thermische Strahlung längst abgeklungen ist. In den hochverdünnten Flammen stoßen so zwei nascente NaCl*-Moleküle aufeinander. Bei der oben erwähnten Reaktion des Natriums mit Sublimat ist es gelungen, den Prozeß der Energieanreicherung noch weiter zu steigern: die doppelte und die vierfache Energie des energiereichsten Elementarprozesses war in der Hg-Strahlung nachweisbar. Vier nascente Teilchen NaCl* haben dann ihre Energie für den einen Strahlungsprozeß zusammengefügt.

IV. Die Lichtausbeute.

Nach der Behandlung der wichtigen Elementarprozesse der Lichtanregung wenden wir uns dem Nutzeffekt zu, mit dem auf diesem Wege Licht gewonnen werden kann. Die gesamte Lichtmenge, die bei einer chemilumineszenten Reaktion erzeugt werden kann, ist nach dem Energieerhaltungssatz durch die freigewordene Energie beschränkt. Die Lichtenergie ist dabei bestimmt durch die Anzahl (Z_λ) der Quanten (Wellenlänge λ) und deren Einzelenergien ($h\nu$). Aus der Quantentheorie folgt nun, daß nicht nur die Gesamtenergie, das Produkt $Z_\lambda \cdot h\nu$, einen Maximalwert hat, sondern daß ν , die Frequenz des Lichtes, selbst begrenzt ist. Die Energie des einzelnen Lichtquants kann nicht größer sein als die Energie der einzelnen chemischen Elementarreaktion. Für jeden molekularen Prozeß, der die Emission eines Lichtquants zur Folge hat, ist die minimale Wellenlänge durch die Quantenbeziehung beschränkt:

$$h\nu = \frac{c \cdot h}{\lambda} \leq Q; \quad \lambda \geq \frac{c \cdot h}{Q}$$

worin c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet und h das Plancksche Wirkungsquantum. (Der Prozeß der Energieanreicherung wird in sehr kleiner Intensität den halben Wert von λ , entsprechend $2Q$, liefern können.)

Jeder Elementarprozeß kann optimal ein solches Lichtquant liefern. Die gesamte Lichtintensität (erg/sec) J_λ ist als die Anzahl der Quanten Z_λ berechenbar, ebenso wie die Anzahl der Elementarprozesse (Z_R) durch den chemischen Umsatz in der leuchtenden Reaktion bestimmt ist. Man gewinnt Z_R aus der Wägung (oder Titration) der Reaktionsprodukte, Berechnung der umgesetzten Gramm-Mole pro Zeiteinheit (U) und Multiplikation mit der Avogadrozahl N :

$$J_\lambda = Z_\lambda \cdot \frac{c \cdot h}{\lambda}; \quad Z_R = U \cdot N$$

$$A = \frac{Z_\lambda}{Z_R} = \frac{J_\lambda \cdot \lambda}{U \cdot N \cdot c \cdot h}$$

Die Lichtausbeute A ist der Prozentsatz Z_λ/Z_R , der Quotient der gewonnenen Lichtquanten Z_λ von den abgelaufenen Elementarreaktionen Z_R . Wird die Lichtintensität nicht in Erg, sondern visuell in Hefnerkerzen einer Farbe (λ) oder photographisch als Schwärzung gemessen, so sind noch die entsprechenden Umrechnungsfaktoren über die Augenempfindlichkeit oder die Plattenempfindlichkeit zu berücksichtigen.

Die Lichtausbeute konnte in den hochverdünnten Flammen*) bis maximal 35% gesteigert werden (17), d. h. etwa 35% der Anzahl der wirksamen Elementarreaktionen führen zur Emission eines Quants. Dabei ist

*) Siehe Aufsatz Polanyi.

*) Vgl. Aufsatz Polanyi.

zum Eintritt dieser wirksamen Reaktion vorher ein Verbrauch der äquivalenten Menge an Reagenzien notwendig; eine Primärreaktion, deren Produkt die Sekundärreaktion erst ermöglicht. Die Berücksichtigung des Gesamtverbrauchs an Reagenzien würde also die Hälfte dieser Lichtausbeute ergeben. In Hinsicht auf die freigewordene Wärmetönung der Reaktion ist die energetische Ausbeute an Licht gering. Von den 71 kcal der Sekundärreaktion der Umsetzung von Chloratomen mit Natriummolekülen werden im D-Licht nur 48,3 kcal emittiert. Beim Natrium liegt die Anregungsenergie noch am günstigsten von allen leicht verdampfbaren Elementen im Verhältnis zur Augenempfindlichkeit. Es besteht kaum die Hoffnung, die quantenhafte und die energetische Ausbeute chemiluminescenter Reaktionen sehr weit zu steigern, so daß als technische Lichtquelle Gasentladungen überlegen bleiben dürften.

V. Die Übertragung der chemischen Energie in Lichtenergie.

Die bei den einzelnen Reaktionen erwähnten Mechanismen der Übertragung von chemischer Energie in Lichtenergie seien kurz zusammenfassend besprochen. Die Lichtausstrahlung bedeutet den Übergang zwischen zwei Elektronentermen eines Atoms oder Moleküls; der eine dieser Terme ist bei der Chemilumineszenz (im Gegensatz zur Gasentladung) in der Regel der tiefste Zustand des Teilchens. Die chemische Energie dient also dazu, einen über diesem liegenden angeregten Term zu erreichen; die Lichtemission geschieht dann spontan.

Bei den Prozessen unter 1 wurden durch Zusammenfügen der Atome in geeigneten Termen solche Molekülzustände erreicht, die angeregt sind und sofortige Ausstrahlung ergeben. In 3 wurde bei der Reaktion das eine Atom unmittelbar im angeregten Term erzeugt. Eine Übertragung der Energie findet also nicht statt; die ursprünglichen Träger der Energie strahlen nach der Verweilzeit. Dagegen ist bei den Reaktionen unter 2 und 4 das emittierende Atom nicht direkt an der Reaktion beteiligt. Die Energie wechselt also ihren Träger.

Durch die Versuche an der sensibilisierten Fluoreszenz von J. Franck (18) ist der Mechanismus des Tauschs der Anregungsenergie zwischen Teilchen beim Stoß bekanntgeworden. Es ließ sich zeigen, daß die Anregungsenergie von einem Atom zu einem zweiten besonders dann gut übergeht, wenn dessen Terme eine möglichst vollständige Aufnahme der Anregungsenergie ermöglichen („Resonanz“ bei Stößen zweiter Art) (6). Der Übergang erfolgt nach einem quantenmechanischen Resonanzvorgang (19) sogar über größere als gas-kinetische Querschnitte.

In der Chemilumineszenz wirkt sich dies folgendermaßen aus: Im allgemeinen ist in den nascenten Teil-

chen Schwingungsenergie enthalten, die beim Stoß auf Atome zum größten Teil in Elektronenanregungsenergie übergeht (Beispiele unter 2 und 4). Die Wirkungsweise dieser Umwandlung ist noch nicht gut bekannt, der inverse Prozeß tritt aber bei der Auslöschung der Resonanz-Fluoreszenz auf (z. B. der des Hg durch CO).

Die Chemilumineszenz ist also in ihren Einzelheiten auf bekannte physikalische Vorgänge und Gesetze zurückführbar, wobei es besonders notwendig ist, auch die Ergebnisse der Quantentheorie in Betracht zu ziehen, ebenso wie dies bei der Behandlung photochemischer Vorgänge unumgänglich ist. [A. 182.]

Literatur.

1. F. Haber u. W. Zisch, Ztschr. Physik 9, 302 [1922].
2. H. Kohn, Ann. Physik 44, 749 [1914].
3. V. Kondratjew u. A. Leipunski, Ztschr. Physik 50, 366 [1928]; 56, 353 [1929].
4. H. Hamada, Philos. Magazine 12, 50 [1931]. I. G. Winans, Physical Rev. 37, 897, 902 [1931].
5. H. Beutler, St. von Bogdandy u. M. Polanyi, Naturwiss. 14, 164 [1926].
6. H. Beutler u. B. Josephy, Ztschr. Physik 53, 747 [1929].
7. J. Franck, Ztschr. physikal. Chem. (A) 120, 144 [1926]. J. Franck u. H. Kuhn, Ztschr. Physik 44, 604 [1927]. J. Franck, H. Kuhn u. G. Rollefson, ebenda 43, 154 [1927].
8. W. Heitler u. G. Herzberg, ebenda 53, 52 [1929].
9. M. Born u. J. Franck, Ann. Physik 76, 225 [1925]. M. Polanyi u. E. Wigner, Ztschr. Physik 33, 429 [1925]. K. F. Bonhoeffer, Ber. d. Kongr. in Paris 1928, S. 128.
10. K. F. Bonhoeffer, Ztschr. physikal. Chem. (A) 116, 391 [1926].
11. C. Bay u. W. Steiner, Ztschr. physikal. Chem. (B) 9, 93 [1930]. J. Okubo u. H. Hamada, Philos. Magazine 5, 372 [1928].
12. H. Beutler u. W. Eisenschimmel, Ztschr. Elektrochem. 37, 582 [1931].
13. Zusammenfassung siehe G. Schay, Hochverd. Flammen, Fortschr. Chem., Physik u. physikal. Chem. 21, 1 [1930]. H. Beutler u. M. Polanyi, Ztschr. Physik 47, 379 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. (B) 1, 3 [1928]. M. Polanyi u. G. Schay, Ztschr. physikal. Chem. (B) 1, 30 [1928].
14. R. L. Hasche, M. Polanyi u. E. Vogt, Ztschr. Physik 41, 583 [1927].
15. H. Fränze u. H. Kallmann, ebenda 34, 924 [1925].
16. H. Beutler u. B. Josephy, Haberd. Ztschr. physikal. Chem. (A) 139, 482 [1928]. H. Beutler u. E. Rabinowitsch, ebenda (B) 6, 233 [1930].
17. M. Polanyi u. St. von Bogdandy, ebenda (B) 1, 21 [1928].
18. Literatur siehe J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, Springer, 1926, S. 216 ff. P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Springer, 1928, S. 136 ff.
19. H. Kallmann u. F. London, Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 207 [1929]. P. M. Morse u. E. C. G. Stueckelberg, Ann. Physik 9, 607 [1931].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalische Gesellschaft zu Berlin.

Berlin, 19. Februar 1932.

Vorsitzender: Prof. M. von Laue.

A. Deubner: „Calorimetrische Bestimmung der Hochfrequenzleitfähigkeit von Elektrolytlösungen.“

Nach der Theorie von Debye und Falkenhagen ist infolge elektrostatischer Kräfte jedes positive Ion in einer Elektrolytlösung bestrebt, sich mit negativen Ionen zu umgeben, eine sogenannte Ionenatmosphäre zu erzeugen. Diese Ionenatmosphäre wirkt bremsend auf die Wanderungsgeschwindigkeit des positiven Ions. Bei schneller Bewegung der positiven Ionen kommt es nicht zur Ausbildung der Ionenatmosphäre.

Hohe Spannungen oder hochfrequente Wechselströme heben die elektrostatischen Kräfte auf, so daß bei hochfrequenten Wechselströmen eine Zunahme der Leitfähigkeit des Elektrolyten gegenüber Niederfrequenzstrom zu erwarten ist. Vortr. hat eine calorimetrische Methode ausgearbeitet, um diesen Unterschied nachzuweisen. —

L. A. Sommer: „Untersuchung über Hyperfeinstruktur und Kernmoment.“

Vortr. erläutert die Methode der Bestimmung des magnetischen Moments des Atomkerns aus der Hyperfeinstruktur der Spektren¹⁾ und teilt den Wert des Kernmomentes von Rhenium mit.

¹⁾ Vgl. dazu H. Kopfermann, Ztschr. angew. Chem. 44, 686 [1931].