

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].