

72. J. Franck: Energie-Stufen von Atomen und Molekülen und ihre Beziehung zur chemischen Bindung.

[Zusammenfassender Vortrag, gehalten in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 10. Dezember 1927.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1927.)

Vor dem Beginn meiner Ausführungen möchte ich meinen herzlichsten Dank sagen für die liebenswürdigen Worte der Begrüßung, die der Herr Vorsitzende mir gewidmet hat. Ich weiß die Ehre wohl zu würdigen, die eine Einladung, vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu sprechen, besonders für einen Physiker bedeutet. Nehmen Sie herzlichen Dank dafür.

Das Thema „Energie-Stufen von Atomen und Molekülen und ihre Beziehung zur chemischen Bindung“ ist so ausgedehnt, daß ich in der guten Stunde, in der ich Ihre Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen darf, nur Teilgebiete besprechen kann. Dabei möchte ich mir erlauben, so vorzugehen, daß ich im ersten Teile meines Vortrags auf die experimentellen Beweise der quanten-mäßigen Energie-Aufnahme und -Abgabe von Atomen und Molekülen an Hand einiger Beispiele eingehe, um im zweiten Teile einige Beziehungen zur chemischen Bindung zu besprechen.

Wir gehen dabei von den Grundvorstellungen des Bohrschen Atom-Modelles aus, die ich wohl soweit als bekannt voraussetzen darf, daß es genügt, sie kurz in Erinnerung zu rufen. Wir müssen uns dabei jedoch, wie Bohr selbst am stärksten betont hat, klar sein, daß jedes Modell, das Gesetze der klassischen Mechanik benutzt, nur eine Annäherung an die Wirklichkeit darstellt. Für die strenge Rechnung hat man die neue, mit so großem Erfolge von Heisenberg, Schrödinger, Born, Dirac, Jordan u. a. entwickelte Quanten-Mechanik zu benutzen. Die uns heute interessierenden Fragen des Energie-Austausches bei atomaren Elementarprozessen lassen sich jedoch am anschaulichsten durch die mit mehr oder minder Ernst als „klassische Quanten-Theorie“ bezeichnete Anschauungsweise wiedergeben.

Atome und Moleküle sind aus Kernen und Elektronen aufgebaut. Die Elektronen umkreisen die positiven Kerne auf quanten-mäßig ausgewählten Planeten-Bahnen. Ein Übergang zwischen den verschiedenen Quanten-Zuständen der Moleküle und Atome kann durch Absorption und Emission monochromatischen Lichtes hervorgerufen werden, wobei die Bohrsche Gleichung $W_A - W_E = h\nu$ die Beziehungen zwischen der Energie im Anfangs- und Endzustand des Elementarprozesses und der Frequenz der aufgenommenen bzw. abgegebenen Strahlung regelt. Die Atome und Moleküle sind nur in diesen ausgezeichneten Quanten-Zuständen existenzfähig. Im energetisch stabilsten, niedersten Quanten-Zustand befinden sich die

Atome bei niedriger Temperatur unter Normalbedingungen. In höheren Quanten-Zuständen sind die Atome und Moleküle instabil. Die mittlere Lebensdauer dieser Zustände läßt sich angenähert aus der klassischen Strahlungsdämpfung berechnen. Nach Ablauf dieser Zeit, die von der Größenordnung 10^{-8} — 10^{-9} sec ist, kehren die in höheren Quanten-Zuständen befindlichen atomaren Gebilde unter Licht-Emission in tiefere Zustände, schließlich also in den Normalzustand, zurück. Quanten-Übergänge unter Aus- und Einstrahlung treten jedoch nicht zwischen allen möglichen Quanten-Zuständen auf, sondern die Übergangswahrscheinlichkeit wird durch sogenannte Auswahlprinzipien geregelt, die auch theoretisch gut begründet sind. Diese bringen es mit sich, daß es auch angeregte Zustände von Atomen und Molekülen gibt, die nicht im gewöhnlichen Sinne instabil sind, sondern eine gewisse Stabilität besitzen. Man nennt diese Zustände metastabil. In ihnen können Atome und Moleküle längere Zeit bis zu einer Größenordnung von Zehntel Sekunden existieren. Mit diesen Vorstellungen gelingt es, im Prinzip die Linienserien der Atomspektren und die Bandenspektren der Moleküle wiederzugeben. Am einfachsten sehen die Absorptionsspektren aus, da in diesem Falle als Anfangszustand nur der Normalzustand der Atome bzw. Moleküle in Frage kommt. Im Absorptionsspektrum müssen sich also alle erlaubten Übergänge vom Grundzustand zu höheren Quanten-Zuständen finden. Ich zeige als ein Beispiel für ein Atomspektrum die Absorptionsserie des Natrium-Gases (Fig. 1, s. Tafel). Aus ihm kann man die Gesetzmäßigkeit der Übergänge und die relative Lage der Energie-Stufen eines Atoms deutlich ablesen. Die langwelligste Absorptionslinie hat ein Energie-Quant, das genügt, um ein Atom aus dem Grundzustand in den niedrigsten Anregungszustand zu überführen. Beim Natrium ist dies das D-Linien-Dublett. Die zweite Linie ergibt den Übergang in den zweiten Anregungszustand usw. Da die Linien mit wachsender Laufzahl immer enger aneinander rücken, so sieht man, was auch die Rechnung wiedergibt, daß die Energie-Differenz zwischen höheren Quanten-Zuständen mit wachsender Laufzahl immer kleiner wird, bis für den unendlich-quantigen Zustand energetisch beliebig nah benachbarte Zustände mögliche Quanten-Zustände werden. Dieser kontinuierlichen Folge möglicher Quanten-Zustände jenseits der Konvergenz-Grenze entspricht ein kontinuierliches Absorptionsspektrum, das auf diesem Bilde nicht gut zu sehen ist. Zeichnen wir uns statt der Spektrallinien ein Energie-Diagramm hin, in welchem die relative Lage der Energie-Niveaus zueinander durch parallele Striche angedeutet ist, so erhalten wir folgendes Bild (Fig. 2, s. Tafel): Der erste Strich gibt das Grundniveau wieder, der zweite entspricht dem ersten Anregungszustand usw. Erzeugen wir uns durch Absorption der D-Linien ein angeregtes Atom im ersten Anregungszustand, so müssen wir, wenn wir nicht durch Zusammenstöße der Atome untereinander die Licht-Emission stören, eine Fluoreszenz bekommen, und zwar eine monochromatische, sogenannte Resonanz-Fluoreszenz, nämlich die Reemission der D-Linien. Das Atom kehrt vom ersten Anregungszustand unter Licht-Emission in den Grundzustand zurück. Bestrahlen wir unser Natrium mit höheren Gliedern der Absorptionsserie, so werden wir nunmehr nicht nur eine Reemission der anregenden Linie bekommen, sondern wir haben auch noch die Möglichkeit der Übergänge zwischen höheren Niveaus untereinander zu berücksichtigen. Infolgedessen erhalten wir eine ganze Zahl von Linien je nach der Art der Übergänge zwischen diesen Niveaus.

Ohne weiteres wird hierdurch das *Stokes'sche Gesetz* der Fluoreszenz verständlich, d. h. es darf kein Fluoreszenzlicht auftreten, dessen Frequenz kurzwelliger ist, als die Frequenz des anregenden Lichtes. Solange man mit niedriger Temperatur arbeitet und keine sekundären energie-liefernden Prozesse in Frage kommen, ist diese Beziehung vollkommen erfüllt. Ferner stimmt mit *Bohrs Theorie* überein, daß man in den Fluoreszenz-Spektren nur diejenigen Linien findet, die den erlaubten Übergängen zwischen Niveaus entsprechen, die niedriger liegen, als das ursprünglich durch Einstrahlung angeregte. Gehen wir zu immer höheren Serien-Niveaus über, so wird die spektrale Emission, entsprechend neu hinzukommenden Übergängen, immer reicher. Eine jähe Änderung tritt aber ein, sobald wir über die Konvergenz-Grenze hinausgehen und ein, wenn auch nur sehr schwaches, elektrisches Feld im Gase zulassen. In diesem Falle tritt an Stelle der Licht-Emission eine Ionisation des Gases. Bei Belichtung mit Licht, dessen Wellenlänge gleich der Seriengrenze ist, erzeugen wir Atome, bei denen sich die Quanten-Bahn eines Elektrons unendlich weit von dem positiven Rest des Atoms entfernt. Dann werden die Kräfte zwischen Elektron und positivem Rest-Ion unendlich klein. Wir können durch ein sehr kleines elektrisches Feld die abgesprengten Elektronen und die positiven Ionen an entsprechend geladenen Elektroden zur Abscheidung bringen, bekommen also ein elektrisches Leitvermögen des Gases. Bestrahlen wir mit Licht, das kurzwelliger als die Konvergenz-Wellenlänge ist, so tritt ebenfalls Ionisation ein, die Ionen und Elektronen trennen sich mit einer kinetischen Relativ-Energie, die gleich dem Energie-Überschuß des eingestrahlichten Licht-Quants über dasjenige der Konvergenz-Stelle ist. Die Rückbildung der Ionen zu Atomen erfolgt in der Elektrode selbst. Dieser Prozeß scheint ohne Leuchten vor sich zu gehen, indem die frei werdende Energie größtenteils in Wärme umgesetzt wird. Die licht-elektrische Ionisation des Gases ist somit hier an die Stelle der Fluoreszenz getreten. Bei Untersuchung von Alkalidämpfen ist entsprechend der Voraussage der Bohrschen Atomtheorie das Auftreten der Ionisation durch Bestrahlung mit Licht, das kurzwelliger ist, als die Konvergenz-Grenze verschiedentlich nachgewiesen worden. Wählt man die Konzentration der Ionen und Elektronen groß genug, und vermeidet man ein elektrisches Feld, so tritt bei der Wiedervereinigung der Ladungs-Träger im Gasraum eine Licht-Emission auf, in der sich alle Spektrallinien finden, die Übergängen zwischen den gezeichneten Energie-Niveaus entsprechen, und auch die kontinuierlichen Spektren am Ende der Serien sind dann in Emission zu finden. Bei irdischen Lichtquellen ist dieser Nachweis neuerdings *Paschen* gelungen.

Besprechen wir in ähnlich kursorischer Weise die Verhältnisse bei Molekülen, wobei wir der Einfachheit halber ein 2-atomiges Molekül betrachten wollen. Hier erscheint das Spektrum sehr viel komplizierter, wie aus dem folgenden Bild (Fig. 3, s. Tafel), das ein Bandenspektrum des Jods darstellt, hervorgehen mag. Das ganze Spektrum, das man auf diesem Bilde sieht, tritt an die Stelle einer einzigen Spektrallinie des Atoms, die durch einen Übergang des Elektronen-Systems aus dem niedrigsten Anregungs-Niveau in den Grundzustand entsteht. Die Komplikation wird dadurch hervorgerufen, daß beim Molekül nicht nur das Elektronen-System in quantenmäßig ausgezeichneten Zuständen existieren kann, sondern daß auch die Schwingungs-Energie der Atome gegeneinander und die Rotations-Energie

der Kerne des Moleküls umeinander ausgezeichnete Quanten-Zustände besitzen, die durch Prozesse der Licht-Absorption und Emission nach der $h\nu$ -Beziehung gleichzeitig mit dem Elektronen-Sprung sich zu verändern vermögen. Machen wir der Bequemlichkeit halber die Annahme (was der Wirklichkeit nicht entspricht), daß die Kante der langwelligsten Bande, wie man diese Liniengruppen, die wir hier auf dem Bilde sehen, bezeichnet, allein durch die quantenmäßige Änderung des Elektronen-Systems (ohne gleichzeitige Änderung von Schwingungs- und Rotations-Energie) hervorgerufen wird, so entsteht im Absorptionsspektrum die folgende Kante bei der gleichen Änderung des Elektronen-Systems, die aber mit der Vermehrung der Schwingungs-Energie um ein Schwingungs-Quant gekoppelt ist. Bei der dritten Kante hat sich die Schwingungs-Energie um zwei Quanten vergrößert usw.

Die Gesetzmäßigkeit der Kantenserie läßt also in diesem Falle die Gesetzmäßigkeit des Systems der zu einem Elektronen-Sprung gehörigen Schwingungs-Quanten erkennen. Die Struktur in jeder einzelnen Bande ist gegeben durch die Rotations-Quanten der Moleküle. Die Rotations-Quanten sind, da es sich um verhältnismäßig lange Perioden handelt, die kleinsten. Selbst bei Normaltemperatur befinden sich die Gasmoleküle schon in einer sehr großen Zahl verschiedener Rotationszustände. Nach dem Auswahlprinzip ändert sich die Zahl der Rotations-Quanten durch Prozesse der Licht-Emission und -Absorption um den Betrag ± 1 . Die Struktur jeder Einzelbande des Absorptionsspektrums entsteht dadurch, daß Moleküle, die sich in vielen verschiedenen Anfangszuständen der Rotation befinden, ihren Elektronen-Zustand, ihre Schwingungs-Energie und gleichzeitig ihre Rotations-Energie um ± 1 Rotations-Quant ändern. Es ist klar, daß, wenn man alle Energie-Niveaus eines Moleküls sich in einem Diagramm aufzeichnen wollte, wie wir es bei einem Atom getan haben, man ein ganz unübersichtliches Schema erhalten würde. Ich möchte hier (Fig. 4, s. Tafel) daher ein vereinfachtes Schema zeigen, in dem einige Niveaus der Elektronen-Energie durch lange parallele Striche und das System der dazugehörigen Zustände der Schwingungs-Quanten durch kürzere Striche gezeichnet ist. Die Rotations-Niveaus sind fortgelassen. Wir sehen, daß entsprechend der Tatsache, daß die Bandenkanten auf dem vorigen Spektrogramm nahezu äquidistant waren, auch hier die Größe der ersten Schwingungs-Quanten konstant ist. Auf den weiteren Verlauf der Kantenserie werde ich nachher näher zurückkommen.

Wenige Worte wollen wir jedoch über die Fluoreszenz der zweiatomigen Moleküle sagen, die der Resonanz-Fluoreszenz der einatomigen Gase entspricht. Man kann von diesem Energie-Diagramm gut ablesen, was man zu erwarten hat. Bestrahlt man mit monochromatischem Licht, so werden wir je nach der Wahl der betreffenden Lichtsorte irgend einen wohldefinierten Anregungszustand des Moleküls uns erzeugen. Greifen wir willkürlich diesen hier heraus, so wird jetzt bei der Rückkehr des Elektronen-Zustandes in den Grundzustand nicht nur als einzige Linie die eingestrahlte Linie auftreten, sondern es können sowohl Übergänge in den nicht schwingenden Grundzustand wie in eine große Zahl von verschiedenen Schwingungszuständen des Grundzustandes auftreten. Da die Rotation sich nur um den Betrag ± 1 ändert, bekommen wir in diesem Falle eine Reihe von Dublett-Linien, deren Dublett-Abstand der Energie-Differenz ± 1 Rotations-Quant entspricht, während der Abstand benachbarter Dubletts die Energie der Schwingungs-Quanten ausrechnen läßt. Wir sehen hier im nächsten Bilde (Fig. 5, s. Tafel) die Resultate,

die Wood bei monochromatischer Bestrahlung von Joddampf erhalten hat. Sie stimmen mit der theoretischen Erwartung vollkommen überein. Zusammenfassend ergibt sich: Durch Absorptionsversuche bekommen wir das System der Schwingungs-Quanten eines angeregten Moleküls, durch Fluoreszenz-Versuche das System der Schwingungs-Quanten des Grundzustandes. Von diesen Tatsachen werden wir weiter unten Gebrauch machen.

Nach den vielfachen Beweisen der Planckschen Lichtquanten-Hypothese, und nach der in sehr großen Zügen geschilderten Übereinstimmung des spektroskopischen Verhaltens von Atomen und Molekülen mit der Bohrschen Theorie wird man an der Diskretheit der Energie-Niveaus atomarer Gebilde keine Zweifel hegen. Trotzdem ist es gut, daß man unabhängige Verfahren hat, eben diese Diskretheit nachzuweisen. Ich bringe von diesen, um nicht zu viel Zeit zu gebrauchen, als Beispiel nur einige Resultate von Untersuchungen über Elektronen-Stoß. In denselben wird der quantenmäßige Energie-Verlust der stoßenden Elektronen, bzw. der Energie-Gewinn der getroffenen Atome und Moleküle, aus Stromspannungs-Diagrammen von Elektronen-Strömen entnommen. Die Elektronen werden dabei im allgemeinen von glühenden Materialien mit kleiner Geschwindigkeit emittiert; durch Anbringung entsprechend gewählter elektrischer Felder erteilt man ihnen jeden gewünschten Wert an kinetischer Energie, um sie dann mit den Atomen oder Molekülen des Gases, das man untersuchen will, zusammenstoßen zu lassen. Durch Untersuchung der Charakteristik der Elektronen-Stöße kann man dann die Energie-Verluste, die sie bei diesen Zusammenstößen erfahren haben, feststellen und durch Untersuchung der Stoßprodukte nachweisen, ob beim Zusammenstoß Strahlung angeregt wird oder eine Ionisation entsteht. Schließlich kann man durch eine e/m -Bestimmung der gebildeten Ionen die Natur derselben feststellen, um z. B. zu ermitteln, ob mit dem Ionisations-Prozeß eine Dissoziation eines Moleküls verbunden ist.

Nachdem diese Untersuchungen einmal begonnen waren, sind sie von vielen Seiten und mit den verschiedensten Methoden ausgebaut worden.

Um zu zeigen, wie sich die quantenhafte Energie - Aufnahme in Stromspannungs-Kurven von Elektronen-Strömen äußert, möchte ich einige Resultate projizieren (Fig. 6). Als erstes sehen wir, wie in einer entsprechend ausgewählten Anordnung die Anregung des niedrigsten Quanten-Sprunges einatomiger Gase sichtbar gemacht werden kann. Es handelt sich in diesem Falle um die Untersuchung des Quecksilbers. Man sieht bei kleinen Spannungen eine gewöhnliche Stromspannungs-Charakteristik, wie diese für Glühelktronen-Emission auch im Vakuum angenähert gilt, bis bei einem kritischen Voltwert die Elektronen so viel Energie gewonnen haben, daß sie beim Zusammenstoß die Quecksilberatome in den nächst höheren Quanten-Zustand überführen. An dieser Stelle verlieren die Elektronen ihre Energie. Sie vermögen dann eine schwach negativ aufge-

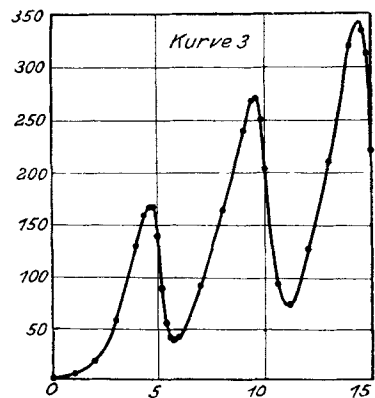


Fig. 6.

Elektronen ihre Energie. Sie vermögen dann eine schwach negativ aufge-

ladene Elektrode, da dieselbe die langsamen Elektronen abstößt, nicht mehr zu erreichen. Daher sinkt der Strom jäh ab. Erhöht man die angelegte Spannung, so nimmt mit wachsender Geschwindigkeit der Elektronen der Strom wieder zu, bis die Elektronen das zweitemal genügend Energie gewonnen haben, um beim Zusammenstoß mit Hg-Atomen den ersten Quanten-Übergang derselben anzuregen. Dieser Prozeß wiederholt sich periodisch an den Stellen, die ein ganzzahliges Multiplum der Anregungs-Spannung sind.

Der Nachweis, daß in solchen Fällen die Atome in ihren ersten Anregungszustand gebracht werden, läßt sich dann spektroskopisch erbringen. An den Stellen des Rohres, an denen die Elektronen ihre Energie an die Atome abgeben, muß die für die betreffende Atomsorte charakteristische Resonanz-Strahlung emittiert werden, es muß also ein sogenanntes Ein-Linien-Spektrum auftreten, das nur aus der Resonanz-Linie besteht.

Im nächsten Bild (Fig. 7, s. Tafel) sehen wir, daß wirklich nur eine Spektrallinie emittiert wird, trotzdem im Bogenspektrum des betreffenden Elements, das darunter gedruckt ist, sich viel stärkere Linien finden. Das nächste Diagramm (Fig. 8) zeigt uns, wie Stromspannungs-Kurven bei geeigneter

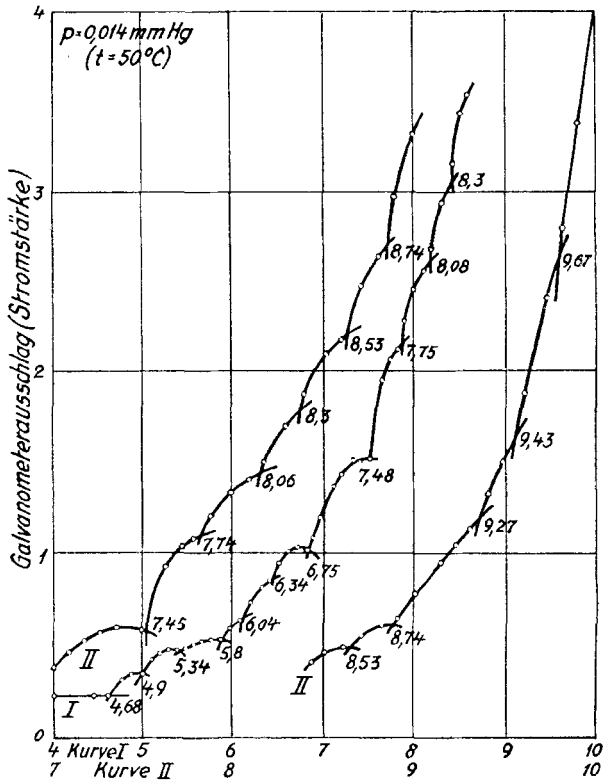


Fig. 8.

Schaltung das Auftreten höherer Anregungsstufen sichtbar machen können. Die vielen Knicke in der Kurve, die auch im Quecksilberdampf gewonnen ist, zeigen uns, wie der Reihe nach mit wachsender Energie immer neue Anregungsstufen auftreten. Dem entspricht dann das allmähliche Hinzu-

kommen weiterer Spektrallinien, wie wir es im nächsten Spektrogramm (Fig. 9, s. Tafel) erkennen können. Dieses Spektrogramm ist von Hertz im Helium erhalten worden. Wir sehen, wie bei einer beschleunigenden Spannung von 23.6 Volt eine Anzahl von Spektrallinien auftritt, und wie bei einer 0.8 Volt höheren Spannung weitere Linien hinzukommen, die von höheren Anregungsniveaus ausgehen. Schließlich wollen wir noch eine Kurve uns anschauen, aus der ersichtlich ist, wie sich die Ionisation in solchen Stromspannungs-Kurven demonstrieren läßt. Auch diese Kurve (Fig. 10) ist in dem einatomigen Quecksilberdampf gewonnen. Wir sehen, daß der Strom schwach ist bis zu der kritischen Spannung, bei der die Ionisation einsetzt. Man würde den Eindruck gewinnen, daß bei der so bestimmten Ionisierungs-Spannung die Zahl der neugebildeten Elektronen sehr groß ist. In Wirklichkeit ist das nicht der Fall. Die starken Knicke der Stromspannungs-Kurve sind dadurch bedingt, daß selbst sehr wenige, neugebildete, positive Ionen wegen ihrer kleinen Geschwindigkeit die Raumladungswolke der Elektronen zusammenbrechen lassen. Für eine sehr große Zahl von einatomigen Gasen sind auf diese Weise Anregungsstufen und Ionisierungs-Spannungen bestimmt worden, und die erhaltenen Werte sind in völliger Übereinstimmung mit denen, die man aus dem Spektrogramm nach Bohr voraussagen kann. In manchen Fällen, besonders dann, wenn die Absorptionsserie der zu untersuchenden Atomsorte so weit im Ultravioletten liegt, daß sie nach spektroskopischem Verfahren nur sehr schwach zu erhalten ist, hat das Elektronenstoß-Verfahren die erste Übersicht über die Lage der Energie-Niveaus gegeben; die an sich naturgemäß viel genaueren spektroskopischen Untersuchungen haben dann das Resultat bestätigt. Ferner ist man durch die Elektronenstoß-Untersuchungen auch zuerst auf das Auftreten von metastabilen Atomen aufmerksam geworden. In den Stromspannungs-Kurven äußern sich die Anregungen dieser Zustände bei geeigneter Schaltung stark, obgleich diese Übergänge, die unter dem Einfluß von Licht praktisch nicht eintreten, auch durch Elektronen-Stoß nur viel seltener angeregt werden.

Die Elektronenstoß-Untersuchungen, die an Molekülen vorgenommen wurden, sind naturgemäß nicht so weit ausgebaut, wie bei den einatomigen Gasen. Abgesehen von technischen Schwierigkeiten (Auftreten von Zersetzungsprodukten und Ähnlichem) tritt hier die prinzipielle Komplikation auf, daß mit dem Übergang der Elektronen-Anordnung des Moleküls in andere Zustände auch naturgemäß die Schwingungs-Energie und, wenn auch wenig, die Rotations-Energie sich verändern. Man hat hier eine Analogie zu den Resultaten vor sich, die wir vorher bei den Bandenspektren besprochen haben. Grob gesprochen, kann man daher nur die ungefähre Lage starker Absorptionsgebiete aus den Stromspannungs-Kurven entnehmen. Wesentliche Fortschritte über die Ionisationsprozesse bei Molekülen hat man neuerdings durch die e/m -Bestimmung der gebildeten Ionen erhalten. Die Apparaturen ähneln denjenigen, die Aston bei den Messungen der Isotopen benutzt hat. Diese Untersuchungen, die in Ame-

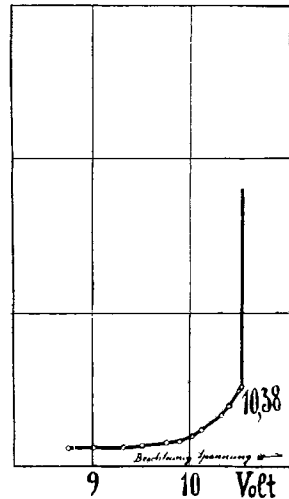


Fig. 10.

rika und im Haberschen Institut ausgeführt wurden, zeigen, daß man durch Elektronenstoß ein Molekül nicht ionisieren kann, ohne mehr oder minder große Beträge an Schwingungs-Energie dem Molekül gleichzeitig zuzuführen. Hiermit im Zusammenhang steht, daß man einige Schlüsse über Dissoziations-Arbeiten von Molekül-Ionen und Molekülen aus Elektronenstoß-Untersuchungen ziehen kann.

An die Stelle der Elektronenstöße können zur Anregung von Quanten-Sprüngen naturgemäß auch Zusammenstöße von atomaren Gebilden untereinander benutzt werden. Das Temperatur-Leuchten der Gase, bzw. die Temperatur-Ionisation derselben, wie sie mit besonderem Erfolge Saha zur Deutung der Emissionen heißer Stern-Atmosphären benutzt hat, gehören hierher.

Will man irdische Lichtquellen als Beispiel verwenden, so kann man das Flammen-Leuchten hier nennen. Wenn der Chemiker imstande ist, Alkalien, Erdalkalien und ähnliche Substanzen mit großer Empfindlichkeit in der Bunsen-Flamme nachzuweisen, so beruht dies darauf, daß in der Bunsen-Flamme, wenn man die festen Kohlenstoff-Partikelchen entfernt, nur Gase vorhanden sind, deren sichtbare Spektrallinien schwer anregbar sind. Die kinetische Relativ-Energie der zusammenstoßenden Atome und Moleküle genügt bei der Temperatur des Bunsen-Brenners nicht dazu, diese Anregung zu geben. Alkalien und Erdalkalien dagegen haben niedrigere Anregungs-Niveaus mit Übergängen, die im Sichtbaren gelegene Spektrallinien ergeben. Die D-Linien des Natriums sind das bekannteste Beispiel dafür.

Wir gehen nun kurz dazu über, wie die Anregungs-Energie von Atomen und Molekülen verwandt wird, soweit es sich nicht um chemische Prozesse handelt. Klein und Rosseland haben zuerst darauf hingewiesen, daß aus rein thermodynamischen Gründen den Stoß-Prozessen, bei denen Quanten-Sprünge angeregt werden, auch umgekehrte Prozesse, sogenannte Stöße zweiter Art entsprechen, bei denen angeregte Atome und Moleküle beim Zusammenstoß ihre Anregungs-Energie in Translations-Energie und in andere Freiheitsgrade der Wärme-Bewegung umsetzen müssen. Als ein Beispiel solcher Stöße zweiter Art kann man die Veränderung der Fluoreszenz ein- oder mehratomiger Moleküle bezeichnen, die man beobachtet, wenn man den Gasdruck bei Untersuchungen über Gas-Fluoreszenz so hoch wählt, daß während der Lebensdauer der Anregungszustände die Atome oder Moleküle Zusammenstöße erfahren. In vielen Fällen beobachtet man dann eine Auslöschung der Fluoreszenz. Im nächsten Diagramm (Fig. 11) sehen wir, wie die Intensität der Jod-Fluoreszenz bei Zusatz von Fremdgasen verändert wird. Bei Zusatz eines Gases wie Helium, das dank seines Edelgas-Charakters bei Stoßprozessen nur eine kleine Einwirkung hat, bekommen wir viel schwächere Auslöschung als bei Zusatz von aktiven Gasen. Dagegen sehen wir (Fig. 12, s. Tafel), daß das Spektrum selber sich ändert. Unter Einwirkung des Edelgases wird ein angeregtes Molekül veranlaßt, kleine Energie-Beträge in Translations-Energie der Stoßpartner umzusetzen. Infolgedessen erhalten wir nicht mehr die reinen Resonanzlinien-Züge, die wir vorher sahen, sondern das angeregte Molekül geht in alle eng benachbarten Zustände über, bei denen die Rotations-Energie sich um mehr oder minder kleine Beträge verändert, und wir erhalten daher praktisch das ganze Bandenspektrum in Emission, wie man es auf dem unteren Teile des Bildes sieht.



Fig. 1

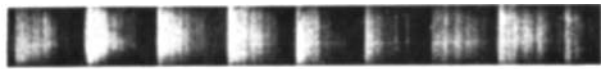


Fig. 3

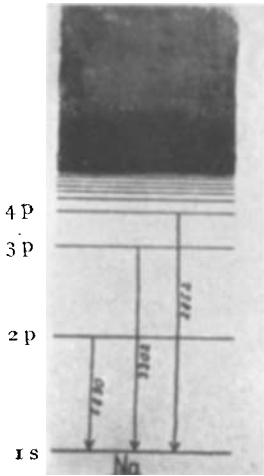


Fig. 2

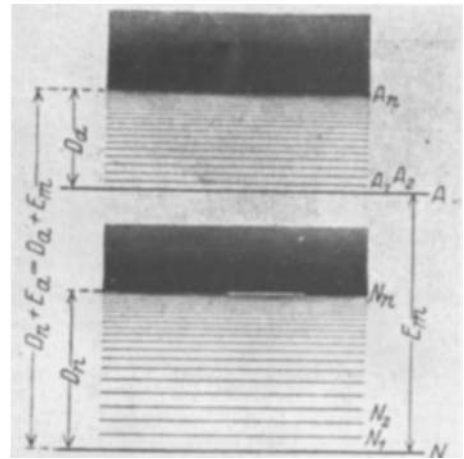


Fig. 4

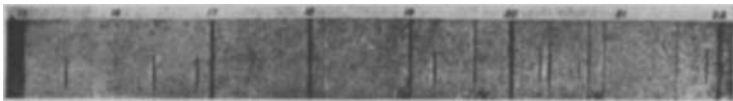


Fig. 5

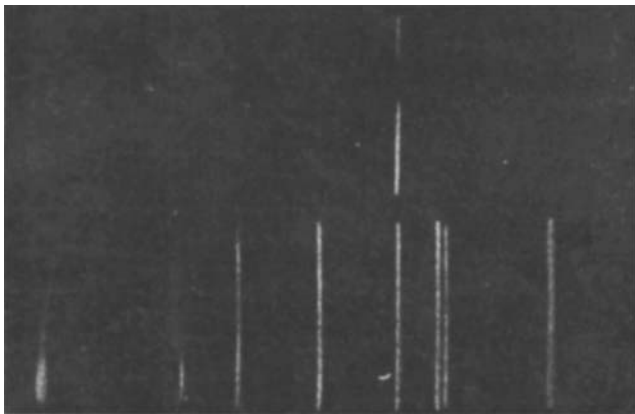


Fig. 7

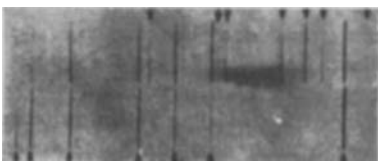


Fig. 9



Fig. 12

Die Jod-Fluoreszenz ergab uns ein Beispiel für die Überführung von Anregungs-Energie in Wärme-Bewegung. Eine andere Verwendungsart der Anregungs-Energie besteht darin, daß ein angeregtes Atom beim Zusammenstoß mit einer nicht angeregten Atomsorte seine Energie dazu benutzt, um das andere

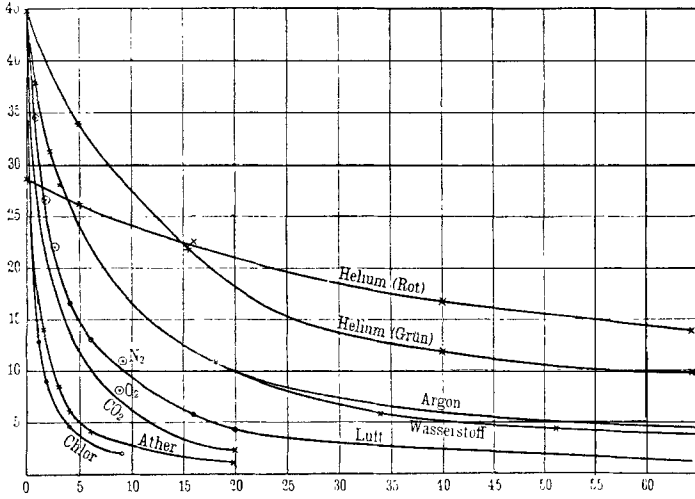


Fig. 11.

Atom anzuregen. Nehmen wir als Beispiel angeregte Quecksilberatome im niedrigsten Anregungszustand, und lassen sie zusammenstoßen mit einer anderen Metaldampf-Sorte, die kleinere Anregungs-Stufen hat, etwa in der Art, wie wir das im nächsten Diagramm (Fig. 13) sehen. Dann beobachtet man als sogenannte sensibilisierte Fluoreszenz alle die Spektrallinien, die zwischen den Energie-Niveaus übergehen, die niedriger sind als das ursprünglich angeregte Energie-Niveau des Quecksilbers. In einem willkürlich herausgegriffenen Falle, etwa demjenigen, bei dem zur Anregung die Hälfte der Anregungs-Energie, die im ursprünglich angeregten Atom vorhanden ist, benötigt wird, muß sich die Hälfte der Energie auf die Translations-Energie der beiden Partner verteilen. Die von diesem Niveau ausgehenden Linien werden also von einem schnell bewegten Atom ausgesandt werden und folglich eine Dopplerverbreiterung zeigen. Dieselbe läßt sich in der Tat beobachten.

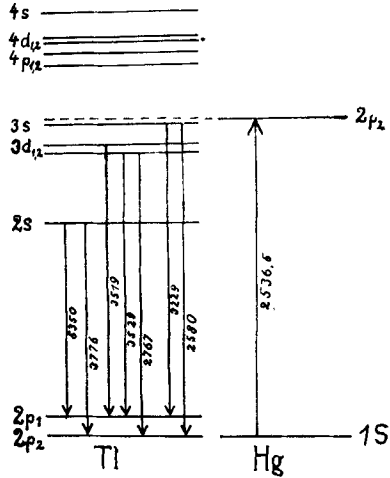


Fig. 13.

Eine Abart der Anregung der sensibilisierten Fluoreszenz ist eine, wenn ich mich so ausdrücken darf, sensibilisierte Ionisation. Läßt man hoch angeregte Atome mit anderen Atomsorten zusammenstoßen,

und zwar so, daß die Anregungs-Spannung des ersteren Atoms größer ist, als die Ionisierungs-Arbeit des zweiten, so wird die zweite Atomsorte ionisiert. Das läßt sich besonders gut mit den oben erwähnten Methoden der e/m -Bestimmung feststellen.

Nunmehr kommen wir endlich zur Verwendung der Anregungs-Energie zu chemischen Prozessen. Um einen Anschluß an das eben Gesagte zu erhalten, bringen wir als Beispiel den Umsatz der Anregungs-Energie von Quecksilber in der ersten Anregungsstufe in Dissoziations-Energie von Molekülen, mit denen es zusammenstößt. Bestrahlen wir ein Gemisch von Quecksilberdampf und Wasserstoff mit der Resonanzlinie des Quecksilberdampfes, so erhalten wir eine Zerlegung des Wasserstoffs. Es treten Wasserstoffatome auf, die alle die Reduktionswirkungen, Absorptionswirkungen usw. zeigen, wie wir sie auch sonst für H-Atome kennen. Da die Resonanzlinie des Quecksilbers vom reinen Wasserstoff nicht absorbiert wird, so ist sie naturgemäß bei Bestrahlung von reinem Wasserstoff photochemisch unwirksam. Neuerdings sind solche durch Quecksilber sensibilisierte photochemische Reaktionen für eine sehr große Zahl von Substanzen studiert worden. Ich habe mir sagen lassen, daß sogar technische Anwendungen solcher Prozesse gemacht sind. Untersuchungen dieser Art ergaben eine Bestimmung einer oberen Grenze der Dissoziations-Arbeit der betreffenden Molekülarten. In unserem Falle muß die Dissoziations-Arbeit des H_2 kleiner sein als die Anregungs-Energie des Quecksilbers. Die reinen Umkehrungen eines solchen Prozesses sind die zuerst von Haber und seinen Mitarbeitern studierten Chemilumineszenzen. Stoßen z. B. Wasserstoffatome in genügender Zahl mit normalen Metallatomen, die niedrige Anregungsstufen haben, zusammen, so muß der Fall auftreten können, daß in einem Dreierstoß zwischen zwei Wasserstoffatomen und einem Metallatom die Wasserstoffatome sich zu einem Molekül vereinigen, während die freiwerdende Verbindungswärme zur Anregung des Metallatoms benutzt wird. In der Tat sind viele solche Fälle beobachtet worden, wenn auch manchmal der Vorgang kein einfacher Elementarvorgang ist. Als Beispiel erwähne ich, daß Bonhoeffer die Anregung der Resonanzlinie des Quecksilbers durch rekombinierende Wasserstoffatome erhält, obgleich die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs kleiner ist, als der zur Emission dieser Linie notwendige Energie-Betrag. Offenbar geschieht die Anregung hier in zwei Stufen, wobei das Auftreten metastabiler Quecksilbermoleküle, die niedrigere Anregungsstufen besitzen als die Atome, eine Rolle zu spielen scheinen. Man kann sich denken, daß bei einem Dreierstoß zwischen einem Hg_2 -Molekül und 2 H-Atomen, ein metastabil angeregtes Quecksilbermolekül entsteht, das bei einem zweiten Dreierstoß in ein angeregtes und ein normales Atom zerlegt wird. Näher kann ich auf solche Beispiele heute nicht eingehen.

Auch von der gewöhnlichen, weit ausgebauten Photochemie, die ja das schönste Schulbeispiel der Verwendung von Anregungs-Energie zu chemischen Prozessen darstellt, möchte ich nur Spezialfälle nennen, die einen Hinweis auf den photochemischen Primärprozeß gestatten.

Das Einsteinsche Äquivalentgesetz sagt aus, daß für je ein absorbiertes Licht-Quant primär ein reagierendes Molekül auftritt, wenn das Quant der Strahlung gleich oder größer ist als die aufzuwendende molekulare Wärmetönung. Von Sekundärreaktionen wird dabei abgesehen. In einigen gut übersehbaren Fällen hat zuerst Warburg die Gültigkeit dieses Gesetzes

bewiesen. Es scheint nunmehr möglich, bei photochemischen Dissoziationsprozessen aus dem Absorptionsspektrum zu entnehmen, in welchen Fällen primär das Einsteinsche Äquivalentgesetz streng gelten muß, und in welchen wir (immer abgesehen von Sekundärprozessen) eine Unterschreitung der Ausbeute zu erwarten haben. Wir wollen uns hierzu die Erfahrungen zunutze machen, die wir vorher über die Natur von Bandenspektren schon zum Teil besprochen haben. Wenn wir ein Molekül durch Licht-Absorption anregen, so wird die aufgenommene Energie im allgemeinen zum größten Teile zur Anregung des Elektronen-Systems verwandt, während ein kleinerer Betrag der Schwingungs-Energie des Moleküls zugute kommt, und ein praktisch zu vernachlässigender zur Änderung der Rotations-Energie des Moleküls dient. Da, um eine Dissoziation hervorzurufen, aber gerade die Schwingungs- bzw. die Rotations-Energie über die Dissoziations-Arbeit hinaus verstärkt werden muß, so nimmt es nicht wunder, daß ein Molekül viel größere Beträge als die Dissoziations-Energie als Anregungs-Energie aufzunehmen vermag, ohne daß es zerfallen muß. Im ungestörten Zustande wird vielmehr, wie wir sahen, die Energie zum größten Teil als Fluoreszenzlicht wieder ausgestrahlt. Will man photochemische Untersuchungen anstellen, so wählt man schon, um analytisch den Umsatz feststellen zu können, den Druck immer so groß, daß die angeregten Moleküle, bevor Ausstrahlung eintritt, genügend oft zusammenstoßen. Durch den Zusammenstoß wird die Anregungs-Energie umgesetzt, wobei die Möglichkeit der Verwendung zur Erzeugung eines Dissoziationsprozesses neben die vielen, oben besprochenen Möglichkeiten von Energie-Umsätzen tritt. Hieraus ist zu folgern, daß unter den geschilderten Umständen die photochemische Primärausbeute unter diejenige heruntersinkt, die man nach dem Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetz zu erwarten hat.

Ihnen gegenüberzustellen sind die Fälle, bei denen durch einen Lichtabsorptionsakt gleichzeitig mit dem Elektronen-Sprung soviel Schwingungs-Energie übertragen wird, daß das Molekül auf Grund seiner Schwingungs-Energie dissoziiert. In diesem Falle muß für den photochemischen Primärprozeß das Einsteinsche Äquivalentgesetz gelten. Es macht den Eindruck, als ob praktisch in allen Fällen, die Warburg als mit dem Äquivalentgesetz in Übereinstimmung gefunden hat, gerade solche Prozesse vorliegen. Zur Einreihung des photochemischen Prozesses in die eine oder andere Klasse ist eine Untersuchung des Absorptionsspektrums notwendig, aus der man die Gesetze der Kantenserien ablesen kann. Wir müssen daher auf die Struktur der Molekülspektren noch einmal zurückkommen. In der oben demonstrierten Spektralphotographie sahen wir einen Teil der Kantenserie des Jods. An einem gezeichneten Schema wollen wir einmal die ganze Kantenserie verfolgen, wie sie sich aus einer Reihe unter verschiedenen Versuchsbedingungen aufgenommener Spektren ermitteln läßt. Der Einfachheit halber sind in Fig. 14 nur die Kanten eingezeichnet. Wir sehen, daß sie anfangs angenähert

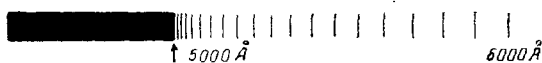


Fig. 14.

äquidistant sind, dagegen mit wachsender Laufzahl näher zusammenrücken und schließlich einer Konvergenzstelle zustreben, an die sich ein Kontinuum

anschließt. Die Deutung einer solchen Banden-Konvergenzstelle ist eine ganz ähnliche, wie die der Atomserien-Konvergenzstellen. Während bei der letzteren eine Dissoziation in ein Ion und ein Elektron erfolgt, tritt bei der ersteren eine Dissoziation des Moleküls in zwei atomare Bestandteile auf. Aus der Frequenz der Banden-Konvergenzstelle kann man die betreffende Dissoziations-Arbeit aus der $h\nu$ -Beziehung berechnen, ganz entsprechend der Berechnung der Ionisations-Arbeit aus den atomaren Serien-Konvergenzen. Zu beachten ist jedoch, daß man aus der Banden-Konvergenz nicht ohne weiteres die Dissoziationsarbeit des Moleküls in normale Atome entnehmen kann, sondern man muß in jedem Falle prüfen, in welche Bestandteile das Molekül zerfällt. Hierüber können wir uns Klarheit verschaffen, wenn wir die Energien-Niveaus der Schwingungs-Quanten im schon anfangs demonstrierten Diagramm 4 benutzen. Zum untersten Elektronen-Niveau gehört das System der Schwingungs-Quanten des normalen Moleküls. Wir wollen einmal annehmen, daß dieses System hier einem gewöhnlichen, homöopolar gebundenen Molekül angehört, wie es etwa das Jodmolekül darstellt. Wenn wir in ihm die Schwingungs-Energie unter Beibehaltung des Normalzustandes des Elektronen-Systems immer weiter ansteigen lassen, so werden wir in der Grenze zu zwei normalen Atomen kommen. Der Betrag von der Kanten-Konvergenzstelle bis zum nicht-schwingenden Molekül im Grundzustand ist gleich der normalen Dissoziations-Arbeit. Wir haben keine Möglichkeit, die Schwingungs-Energie des Moleküls unter Konservierung des Elektronen-Systems durch Prozesse der Lichtabsorption zu steigern, vielmehr können wir die Schwingungs-Energie nur gleichzeitig mit einem Elektronen-Übergang um genügend große Beträge vergrößern. Mag der Elektronen-Sprung in unserem Falle dem niedrigsten Quanten-Übergang entsprechen, so werden wir in das Schwingungs-System des angeregten Moleküls übergehen. In der Grenze wird ein solches angeregtes Molekül nicht in normale Atome zerfallen, da sich das Elektronen-System ja nicht mehr im Normalzustand befindet, sondern die beiden Bruchteile des Moleküls werden im allgemeinen ein normales und ein angeregtes Atom sein. Aus dieser Banden-Konvergenzstelle läßt sich dann die Dissoziations-Arbeit des normalen Moleküls berechnen, wenn man von dem aus der $h\nu$ -Beziehung sich ergebenden Energie-Betrag denjenigen abzieht, der als Anregungs-Energie in einem der Atome zurückbleibt.

Da die Anregungsstufe des Atoms meistens bekannt ist, so läßt sich die Rechnung durchführen. Auf direkte Weise erhält man dagegen die Dissoziations-Arbeit des Moleküls im Grundzustand, wenn man durch Fluoreszenz-Untersuchungen das System des Grundzustandes des Moleküls bis zu seiner Konvergenz-Grenze verfolgen kann. Beide Verfahren sind oft benutzt worden, und ich werde nachher eine Tabelle projizieren, die so gewonnene Ergebnisse enthält. Leider ist es nicht immer möglich, die Kantenserien bis zur Grenze zu verfolgen. In diesem Falle wird man sich helfen, indem man die Gesetzmäßigkeit der Kantenserie aus einer größeren Zahl von Gliedern entnimmt und die Lage der Konvergenzstelle aus einer Extrapolation erschließt. Natürlich ist eine solche Extrapolation nur dann mit einer gewissen Genauigkeit möglich, wenn genügend viel Kanten der Beobachtung zugänglich sind. In manchen Fällen findet man bei Absorptions- und Emissions-Messungen jedoch nur wenige Kanten. Sie entsprechen Übergängen, bei denen die Schwingungs-Energie sich nur wenig ändert. Umgekehrt gibt es Fälle, in denen immer so starke Änderungen der Schwingungs-Energie auf-

treten, daß man nur kontinuierliche Spektren erhält. Dann treten überhaupt keine angeregten Moleküle auf, sondern es tritt immer ein Zerfall in Bruchstücke ein, die sich mit einem Überschuß von kinetischer Energie voneinander entfernen. Wenn eines der Bruchstücke ein angeregtes Atom ist, das Licht emittiert, so läßt sich die abnorme Geschwindigkeit wieder durch den Doppler-Effekt demonstrieren.

Ein Grund für die großen Unterschiede in der Struktur von Bandenspektren verschiedener Molekülsorten ergibt sich aus einer Diskussion des Aufbaues des Moleküls. Es besteht aus den schweren, gegeneinander schwingenden Kernmassen und aus leichten Elektronen. Beim Übergang in einen neuen Quanten-Zustand wird das System der leichten Elektronen Veränderungen seiner räumlichen Anordnung erfahren können, die so schnell vor sich gehen, daß die schweren Kerne nicht folgen können. Nehmen wir einmal an, daß diese ihren Abstand in der Zeit, in der der Quanten-Übergang erfolgt, praktisch gar nicht verändern. Wenn nun durch den Übergang des Elektronen-Systems in den neuen Zustand eine Änderung der Bindungskräfte vor sich gegangen ist, so werden sich die Kerne in einer Lage befinden, die nicht ihrer neuen Ruhelage entspricht, wie das schematisch in der Fig. 15 eingezeichnet ist. Sie erhalten daher mehr oder minder große Beträge an potentieller Energie in Bezug auf ihre neue Ruhelage, die in Schwingungs-Energie umgesetzt werden kann. Wenn die so erworbene potentielle Energie die Dissoziations-Arbeit des neuen Quanten-Zustandes überschreitet, tritt ein Zerfall des Moleküls ein. Ich will nunmehr (s. S. 45⁸) die Tabelle der Dissoziations-Arbeiten projizieren, wie sie sich aus den oben erwähnten optischen Methoden ergeben haben. Die Genauigkeiten sind aus den angegebenen Gründen verschieden groß. Soweit thermodynamische Dissoziations-Daten bekannt sind, sind sie daneben gedruckt.

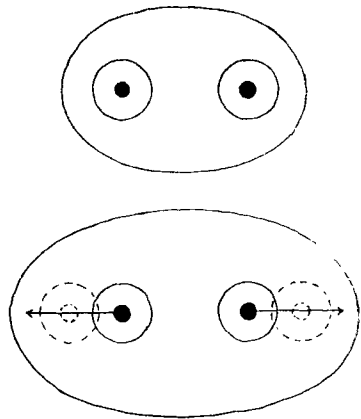


Fig. 15.

Zum Schluß möchte ich noch mit einigen Worten auf die Aussagen eingehen, die man nach der Art der vorkommenden Dissoziations-Prozesse über die Natur der chemischen Bindung des betreffenden Moleküls machen kann. Wir wollen hier eine Unterscheidung treffen zwischen Ionen-Verbindung und Atom-Verbindung. Bei einer Ionen-Verbindung schwingen im Grundzustande positive und negative Ionen gegeneinander, und wenn man die Schwingungs-Energie eines solchen Moleküls bis zur Dissoziation verstärkt, ohne einen Quanten-Sprung des Elektronen-Systems zuzulassen, so muß es in der Grenze in Ionen zerfallen. Eine Atom-Verbindung dagegen muß bei einer, wie man es nennt, adiabatisch in Bezug auf das Elektronen-System durchgeführten Verstärkung der Schwingungs-Energie in der Grenze in normale Atome zerfallen. Ob die betreffende Molekülsorte ein elektrisches Moment besitzt oder nicht, ob sie also in der üblichen Ausdrucksweise als polare oder nicht-polare Verbindung zu bezeichnen ist, ist für diese Unterscheidung von Ionen-Molekül und Atom-Molekül nicht wesentlich. Denn

	<i>D</i> spektroskopisch		<i>D</i> chemisch		Bemerkungen
	Volt	cal.	Volt	cal.	
Cl ₂	2.538	58 500	2.47	57 000	physik. Kreisprozeß
Br ₂	1.961	45 200	2.00	46 200	
J ₂	1.532	35 200	1.5	34 500	
O ₂	7.02	162 000			
O ₂	6.5	150 000			
H ₂	4.38	101 000	3.04 4.34	70 000—100 000	
H ₂	1.8	41 600			
N ₂	11.4	263 000			
N ₂	11.75	272 000			
N ₂	etwa 9	208 000			
CO	11.2	258 000	10.8*	249 000	chemischer Kreisprozeß mit d. Wert $D_{O_2} = 7.02$ Volt
CO	9.8	226 000			chemischer Kreisprozeß mit $D_{O_2} = 7.02$ und $D_{N_2} = 11.4$ Volt
NO	7.9	182 000	8.3*	191 000	
S ₂	etwa 5.2	etwa 120 000	3.9	90 000	
Se ₂	„ 3.7	„ 85 000			
Te ₂	„ 3.0	„ 70 000			
AgJ	2.3	54 000	2.05	47 000	
HJ	2.9	66 000	3.0	69 300	
KCl	4.5	103 000	4.5	103 000	
KBr	3.9	91 000	4.3	100 000	
NaBr	3.9	91 000	3.6	84 000	
CsJ	3.3	75 000	3.3	75 000	
KJ	3.3	75 000	3.6	84 000	
NaJ	3.2	73 000	2.7	63 000	
TIJ	2.6	61 000	2.6	60 200	

auch eine Atom-Verbindung kann durch Polarisations-Effekte ein elektrisches Moment besitzen. Eine Feststellung der Gesetzmäßigkeit der Kantenserie des Grundzustandes, wie wir sie aus Fluorescenz-Untersuchungen erhalten, muß in diesem Falle zeigen, ob eine Ionen- oder eine Atom-Verbindung vorliegt. In den Fällen, in denen Fluorescenz-Untersuchungen nicht zum Ziele führen, wird man aus Absorptions-Messungen Schlüsse ziehen können. Man braucht dazu nur zu bedenken, daß eine Atom-Verbindung einen Anregungszustand der Ionen-Verbindung darstellt und umgekehrt eine Ionen-Verbindung einen Anregungszustand einer Atom-Verbindung. Aus dem vorher projizierten Diagramm 4 folgt dann: Wenn der Grundzustand einer Ionen-Verbindung zugehört, kann die Konvergenz-Stelle des angeregten Moleküls einem Zerfall in normale Atome entsprechen. Echte Ionen-Verbindungen sollten sich also, wie das auch für sämtliche Alkalihalogenide gefunden ist, durch Licht-Absorption in normale Atome zerlegen lassen. Umgekehrt erweisen sich die Silberhalogenide sowohl bei Fluorescenz-, wie bei Absorptions-Versuchen als Atom-Verbindungen, sobald man sie in Gasform untersucht. Schlüsse auf das Verhalten der gleichen Verbindung im festen Körper oder

in Lösung sind aber aus der Natur der Bindung in Gasform nicht ohne weiteres zulässig, da es von der Umgebung abhängig sein kann, ob der Term der Ionen-Verbindung oder derjenige der Atom-Verbindung der stabilste ist. Ein typisches Beispiel hierfür scheinen mir Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff zu sein, die nach Untersuchungen der Absorptionsspektren von Bonhoeffer und Steiner wohl sicher den Atom-Verbindungen zuzurechnen sind, während sie in wässriger Lösung als besonders starke Säuren bekannt sind. Es ist nicht Zeit genug vorhanden, um darauf einzugehen, daß die Dissoziations-Arbeiten der Moleküle in verschiedenen Anregungszuständen vollkommen verschieden sein können. Im Falle der Edelgase haben wir sogar im Grundzustand bekanntermaßen bisher keine Möglichkeit, eine Verbindung nachzuweisen, während sie im angeregten Zustand unschwer aus dem Spektrum zu entnehmen sind. Ich glaube jedoch, daß die Möglichkeit solcher Vorkommnisse ohne weiteres verständlich ist, sobald man von der wohl allgemein angenommenen Auffassung ausgeht, daß für die Art und die Stärke einer möglichen Verbindung die Elektronen-Anordnung maßgebend ist, da diese in den verschiedenen Anregungszuständen völlig verschieden ist. Damit ist die Verschiedenheit des Verhaltens der Moleküle und Atome in verschiedenen Anregungs-Zuständen ohne weiteres gegeben.

Ich bin somit am Ende meiner Ausführungen und möchte Ihnen nochmals herzlichst danken für die Ehrung, die Sie mir mit der Aufforderung erwiesen haben, und für die freundliche Geduld, mit der Sie meinen Ausführungen gefolgt sind.

Literatur: An Stelle der einzelnen Literatur-Nachweise in den Zeitschriften mag hier auf zusammenfassende Darstellungen verwiesen werden.

1. Fluorescenz: P. Pringsheim, Fluorescenz und Phosphorescenz, Springer, Berlin.
2. Elektronen-Stoß: K. T. Compton und F. L. Mohler, Critical Potentials, National Research Council, Vol. 9, Part 1; übersetzt von Suhrmann, herausgegeben von Eucken. — J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quanten-Sprüngen durch Stöße, Springer 1926.
3. Verwendung der Anregungs-Energie bei Zusammenstößen: J. Franck und P. Jordan, loc. cit.
4. Photochemische Dissoziation: H. Sponer, Optische Bestimmung der Dissoziationswärme von Gasen. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaft, 6. Band, 1927, Springer, Berlin.

Göttingen, Dezember 1927.

II. Physikal. Institut d. Universität.

73. Wilhelm Treibs und Harry Schmidt: Über die Oxydation reaktionsfähiger Methylengruppen.

[Aus d. Zentrallaborat. d. Akt.-Ges. Lignose.]

(Eingegangen am 26. Januar 1928.)

W. Semmler¹⁾ und Mitarbeiter haben gefunden, daß sich mit Chromsäure in Eisessig-Lösung beim Cedren, Gurjunen und α -Pinen die einer Doppelbindung benachbart stehende CH_2 -Gruppe zur CO - bzw.

¹⁾ B. 40, 3571 [1907], 47, 1141 [1914].