

# Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Von

Max Bodenstein.

(Eingegangen am 30. 7. 13.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist über die Ergebnisse der Untersuchung des Herrn Dr. Dux über die photochemische Kinetik des Chlorknallgases berichtet worden. Die Form der beobachteten Geschwindigkeitsgleichung ist ziemlich ungewöhnlich, und ihre Deutung hat nicht geringe Schwierigkeiten bereitet. Als aber eine solche schliesslich gefunden war, stellte sich heraus, dass mit ihrer Hilfe so gut wie alle in der Literatur vorhandenen Messungen photochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten zwanglos zu beschreiben waren, und so ist aus ihr eine Theorie der letztern entstanden, die, wie ich glaube, allgemeiner Anwendung fähig ist.

Die Messungen am Chlorknallgas lieferten, im Verein mit den Ergebnissen älterer Arbeiten für die Geschwindigkeit der Reaktion  $H_2 + Cl_2 = 2HCl$  bei konstanter Lichtstärke und in homogenem Lichtfelde die Gleichung:

$$+ \frac{d[2HCl]}{dt} = k \frac{J_0 \cdot [Cl_2]^2}{[O_2]}$$

mit der Beschränkung, dass die Gleichung nur gilt, solange nicht allzu wenig Wasserstoff vorhanden ist, dessen Konzentrationsabnahme etwa bei einem Verhältnis  $[H_2]:[Cl_2]$  wie 1:4 Einfluss gewinnt. Chlorwasserstoff hat keine erkennbare Wirkung auf die Geschwindigkeit, Wasserdampf auch nicht — ausser vielleicht wenn durch extreme Hilfsmittel ein derartiger Grad von Trocknung erreicht wird, wie er auch bei zahlreichen andern Reaktionen eine Verzögerung oder gar einen Stillstand hervorruft. Gewisse Zusätze, wie  $NO_2$ ,  $NOCl_2$ ,  $NCl_3$ ,  $O_3$  hemmen enorm, werden aber dabei verbraucht.

Die Proportionalität mit der Stärke  $J_0$  des auffallenden Lichts ist von Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup> festgestellt, die umgekehrte Proportionalität gegen die Sauerstoffkonzentration von Chapman und Mac Mahon<sup>2)</sup> für das Anfangsstadium von uns für die ganze Umsetzung;

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 100, 81 (1856).

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. London 95, 959 (1909).

die besondern Wirkungen der letzterwähnten Gase von Burgess und Chapman<sup>1)</sup> und Chapman und Mac Mahon<sup>2)</sup>.

Zu diesen Ergebnissen führt keine irgendwie geartete Vorstellung, die annimmt, dass die vom Licht affizierten Chlormolekeln direkt zur Reaktion mit Wasserstoff gebracht werden. Erst eine einigermaßen komplizierte Folge von Teilvorgängen ist dazu imstande, die zwischen dem ursprünglichen Vorgang der Absorption und den weitern Schicksalen der dabei entstehenden Stoffe scharf unterscheidet. Den die chemische Wirkung des Lichts einleitenden Absorptionsvorgang können wir, wie das für gewisse Fälle schon früher angenommen und nachgewiesen ist<sup>3)</sup>, allgemein als lichtelektrischen Vorgang auffassen, als eine Spaltung der Molekel auf Kosten der Energie des absorbierten Lichts in einen positiven Rest — ein Atom oder bei komplizierter zusammengesetzten Stoffen eine Molekel mit einer freien Valenzstelle — und andererseits in ein freies Elektron. Beide Teile können nun zur chemischen Umsetzung führen, die positiven Reste, die rein chemisch ungeheuer reaktionsfähige Gebilde darstellen, indem sie sich primär miteinander oder mit andern Molekeln desselben oder eines fremden Stoffs umsetzen, die Elektronen, indem sie sich an Molekeln, ebenfalls des gleichen oder eines fremden Stoffs addieren und diese dadurch sekundär zu Reaktionen veranlassen, die sie ohne diese Aktivierung nicht oder nur langsam ausüben konnten.

In diesem Sinne können wir also unterscheiden zwischen primären Lichtreaktionen, bei denen der positive Rest der absorbierenden Molekel sich umsetzt, und sekundären Lichtreaktionen, bei denen die durch das Elektron aktivierten Molekeln diese Rolle spielen.

Diese beiden Arten der photochemischen Prozesse sind, abgesehen davon, dass sie den gleichen ursprünglichen Vorgang bei der Lichtabsorption zum Ausgangspunkt haben, in allen ihren Eigenschaften völlig verschieden. Die Chlorknallgasreaktion gehört zu den letztern; aber weil die primären Prozesse in jeder Hinsicht ausserordentlich viel einfacher sind, will ich sie zuerst besprechen.

### Primäre Lichtreaktionen.

Da die nach der Grundannahme bei der Lichtabsorption entstehenden positiv geladenen Reste der Molekel in chemischem Sinne höchst

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. London **89**, 1402 (1906).

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. London **97**, 845 (1909).

<sup>3)</sup> Siehe z. B. Stark *Atomdynamik*, Leipzig 1911, Band 2, 198, wo auch Literatur.

ungesättigte, reaktionsfähige Gebilde sein müssen, so ist von ihnen zu erwarten, dass sie praktisch momentan unmittelbar nach ihrer Entstehung den entsprechenden Umsetzungen unterliegen. Dann muss also die Reaktionsgeschwindigkeit nur bedingt sein durch die pro Zeiteinheit absorbierte Lichtmenge, unbeeinflusst durch irgendwelche Nebenumstände, wie die Konzentration der Reaktionsteilnehmer, die Anwesenheit oder das Fehlen unbeteiligter Beimengungen, auch von Lösungsmitteln, unbeeinflusst selbst vom Aggregatzustand und schliesslich von der Temperatur, solange alle diese Umstände nicht die Absorption des Lichts verändern.

Das letztere kann natürlich sehr oft der Fall sein: Jod zeigt ein verschiedenes Absorptionsspektrum in verschiedenen Lösungsmitteln, die elektrolytische Dissociation und die damit oft verbundenen Umlagerungen, Komplexbildungen und dergl. wirken im gleichen Sinne, und auch von der Temperatur ist ein solcher Einfluss in der Richtung zu erwarten, dass mit steigender Temperatur die Zahl der Molekeln zunimmt, welche die ja stets stark erhöhter Temperatur entsprechende Strahlung des Lichts absorbieren kann.

Aber alle diese Umstände können nur dadurch Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit gewinnen, dass sie die Absorption ändern, stets muss die Proportionalität zwischen beiden erhalten bleiben. Ein Zurückbleiben des Umsatzes hinter der Proportionalität mit der absorbierten Energie ist nur in dem Falle denkbar, dass der positive Rest der Molekel neben der Reaktion, die zum Endprodukt des Vorgangs führt, einer zweiten unterliegt, die die ursprüngliche Molekel regeneriert durch Wiedervereinigung mit dem abgetrennten Elektron. Unter den zehn Beispielen der Literatur, bei denen ich das nötige experimentelle Material gefunden habe, tritt dieser Fall nur einmal auf: Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure bleibt hinter der zu erwartenden Geschwindigkeit in genau berechenbarer Weise zurück, wenn die Konzentration der letztern zu klein wird. Aber selbst in diesem Falle ist der Beweis für eine Regeneration der ursprünglichen Molekel nicht erbracht; es ist nur bewiesen, dass der Verbrauch an Chromsäure zu klein wird; aber der positive Rest der Chininmolekel kann ganz wohl irgend einer andern, nicht festgestellten Umsetzung anheimfallen und braucht nicht notwendigerweise die ursprüngliche Molekel zu regenerieren.

Immerhin ist diese Vorstellung wohl die wahrscheinlichste und prinzipiell sehr häufig möglich. Ihre Annahme würde z. B. die mangelnde Proportionalität von  $J \cdot t$  bei der Wirkung kleiner Lichtmengen auf die photographische Platte verständlich machen und manche andern Er-

scheinungen mehr. Vielleicht wird gar diese Nebenreaktion zum Hauptvorgang in all den zahllosen Fällen, wo Lichtabsorption ohne chemische Umsetzung auftritt. Doch liegt hier wohl die Annahme näher, dass die absorbierte Energie einfach zur Lostrennung des Elektrons aus der Molekel nicht ausreicht.

Ich will die Frage nach diesem Nebenvorgang hier nicht weiter erörtern. Für das Hauptthema der Abhandlung ist sie von geringer Bedeutung.

Was das Geschwindigkeitsgesetz der primären Lichtreaktionen anlangt, so hängt das natürlich von dem Grade der Lichtabsorption bei der gewählten Versuchsanordnung ab. Ist die Schichtdicke gering, und die Substanz schwach absorbierend, so ist die absorbierte Lichtmenge der Konzentration des lichtempfindlichen Stoffs proportional, ist das gegenteilige Extrem vorhanden, wird also praktisch alles Licht absorbiert, so hat die Konzentration darauf natürlich keinen Einfluss mehr, und in mittlern Fällen folgt die Absorption dem Beerschen Gesetz:

$$J_{\text{absorbiert}} = J_{\text{auffallend}} \cdot (1 - e^{-\alpha c}),$$

wo  $\alpha$  den Absorptionskoeffizient für die Tiefe des Reaktionsgefäßes, und  $C$  die Konzentration bedeutet.

Dementsprechend ist dann die Geschwindigkeit des Vorgangs der ersten Ordnung, der nullten, oder in den mittlern Fällen durch das Beersche Gesetz bedingt.

Den Umrechnungsfaktor von absorbierter Lichtenergie in umgesetzte Stoffmenge liefert uns die Quantentheorie. Da die Energie nicht in kleineren Beträgen als ein Quantum aufgenommen werden kann, und da andererseits ein Quantum bei den Wellenlängen des Lichts im Verhältnis zu einer Molekel eine recht erhebliche Energiemenge ist, so folgt, dass ein Quantum oder eine kleine Anzahl von solchen jeweils aufgewandt werden müssen, um eine Molekel zu zertrümmern, und dass niemals weniger Energie dazu ausreicht. Diese Folgerung aus der Quantentheorie ist schon von Stark<sup>1)</sup> gezogen worden; neuerdings hat Einstein<sup>2)</sup> thermodynamisch zu begründen versucht, dass in den hier in Frage kommenden Gebieten der Wellenlängen notwendigerweise ein Quantum der Zersetzung einer Molekel entspricht. Die experimentellen Daten (siehe unten) entsprechen mehr der Anschauung, dass ein oder ein paar Quanten nötig sind, doch sind wirkliche Messungen der absorbierten Energie bisher so selten gemacht, dass eine Entscheidung wohl noch nicht möglich ist.

<sup>1)</sup> Atomdynamik. Leipzig 1911. Bd. 2. S. 207.

<sup>2)</sup> Ann. d. Physik [4] 37, 832 (1912).

Nach alledem sind die Charakteristika der primären Lichtreaktionen:

1. Proportionalität von Umsatz und absorbierter Energie — und ein dementsprechendes Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit.
2. Einflusslosigkeit von Beimengungen, } sofern diese nicht die
3. Einflusslosigkeit der Temperatur, } Absorption beeinflussen.
4. Eine umgesetzte Molekel für ein Quantum absorbierter Energie oder eine kleine Anzahl derselben.

In der Tat kommen diese vier Eigenschaften immer gemeinsam vor. Freilich sind nicht immer Beobachtungen für alle vier Punkte gemacht worden; doch liegt die Angelegenheit hier insofern günstig, als die Frage nach 1 immer — in den von mir diskutierten 10 Fällen — sicher zu beantworten ist; die Bedingungen 2 und 3 können stets als erfüllt angesehen werden, wenn nicht das Gegenteil angegeben ist: denn ihre Nichtbeachtung würde andernfalls quantitative Messungen ausschliessen. Für das Verhältnis zwischen Energie und Umsatz liegen bisher nur in ganz wenigen Fällen Messungen vor, aber fast immer ist es möglich, aus den Angaben über die Apparatur, die Lichtquelle, den wirksamen Spektralbereich, die Absorption usw. die nötigen Werte zu ermitteln mit einer Genauigkeit, die für unsere Zwecke vorläufig völlig hinreichend ist.

Die hierher gehörigen Reaktionen will ich zunächst tabellarisch zusammenstellen.

Primäre Lichtreaktionen.

	Reaktion	Absorption	Gesetz	$\frac{h\nu}{1 \text{ Molekel}}$
1.	$2HJ = H_2 + J_2$	schwach	$k \cdot [HJ]$	?
2.	$3O_2 = 2O_3$	schwach stark	$k[O_2]$ $k$	— 1 für $2O_2$ gemessen
3.	$2NH_3 = N_2 + 3H_2$	stark	$k$	4 gemessen
4.	$2H_2O = 2H_2 + O_2$	stark	$k$	—
5.	Anthracen → Dianthracen	mittel	$kJ_{abs.}$	1—0·7 geschätzt 3 geschätzt Autor
6.	Zersetzung von Lävulose	mittel	$kJ_{abs.}$	1·4 geschätzt
7.	$C_6H_4NO_2CHO \rightarrow$ $C_6H_4NO_2COOH$	mittel stark	$kJ_{abs.}$ $k$	9 geschätzt
8.	$S_i = S_\mu$	mittel	$kJ_{abs.}$	4—5 geschätzt Autor
9.	Oxydation von Chinin durch Chromsäure	mittel Chinin absorbiert	$kJ_{abs.}$	1·5 geschätzt
10.	$2O_2 = 3O_2$ , durch Chlor bewirkt	mittel, Chlor absorbiert	$kJ_{abs.}$	1·7 geschätzt 0·8 geschätzt Autor

1. Vom Jodwasserstoff ist festgestellt<sup>1)</sup>, dass er vom Sonnenlicht nach einer Gleichung der ersten Ordnung zerlegt wird, und zwar in Schichtdicken, bei denen eine erhebliche Lichtschwächung durch Absorption nicht statthat, woraus folgt, dass die umgesetzte Menge der absorbierten Energie proportional ist; auf extreme Reinheit des Gases ist ebenso wenig wie auf konstante Temperatur geachtet worden, ohne dass dadurch Störungen entstanden wären. Gegen beides ist die Reaktion also unempfindlich. Die absorbierte Lichtenergie aus den vorhandenen Daten auch nur schätzungsweise abzuleiten, ist wohl unmöglich. Aber man wird auch ohne dies die Reaktion unbedingt den primären Prozessen zurechnen dürfen, und wenn damals gesagt wurde: „Es folgt also aus dem beobachteten Verlauf der Reaktion mit Notwendigkeit, dass die Wirkung des Lichts derart ist, dass nicht die gesamte belichtete Gasmasse in einen reaktionsfähigen Zustand versetzt wird, sondern dass jedes von geeigneten Lichtstrahlen mit der nötigen Intensität getroffenen Jodwasserstoffteilchen in seine Elemente zerlegt wird,“ so ist das natürlich genau das, was wir heute detaillierter als Abspaltung des Elektrons und Zerfall des positiven Atomrests auffassen.

2. Die Bildung von Ozon im ultravioletten Licht ist von Regener<sup>2)</sup> studiert worden. Er hat eine Versuchsreihe mitgeteilt, bei der infolge verschiedener Wellenlängenbezirke des angewandten Lichts sowohl Bildung des Ozons aus Sauerstoff wie seine Zersetzung gleichzeitig verliefen, also ein Endzustand sich einstellt in derselben Weise, wie bei zwei inversen Dunkelreaktionen. Diese Versuchsreihe ist mit einer wenige Millimeter dicken Schicht des Gases ausgeführt worden. Trotzdem wird dabei die Ozon zersetzende Strahlung um  $0.25\mu$  schon praktisch völlig absorbiert, und die Zersetzung ist erster Ordnung (als sekundäre Reaktion, siehe S. 357). Die Ozon bildende Strahlung um  $0.20\mu$  wird nur schwach von Sauerstoff absorbiert<sup>3)</sup>, geht daher nahezu ungeschwächt durch die dünne Schicht. Wenn also die Bildung als primärer Vorgang der absorbierten Lichtenergie proportional erfolgt, so muss auch sie ein Vorgang der ersten Ordnung sein, und beide Reaktionen müssen das Bild geben, das wir als umkehrbare Reaktion der ersten Ordnung aus der chemischen Kinetik kennen:

$$+ \frac{d[O_3]}{dt} = k_1 [O_2] - k_2 [O_3] \text{ für die Bildung,}$$

<sup>1)</sup> Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 23 (1897) und 61, 447 (1907).

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. [4] 20, 1033 (1906).

<sup>3)</sup> Vgl. die gleich zu besprechende Abhandlung von Warburg.

$$+ \frac{d[O_2]}{dt} = k_2[O_3] - k_1[O_2] \text{ für die Zersetzung.}$$

Die Gleichungen nehmen, wenn man den Endwert von  $x$  mit  $\xi$  bezeichnet, bekanntlich bei der Integration die bequeme Form an:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \frac{\xi_1}{\xi_1 - x_1}, \quad k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{\xi_2}{\xi_2 - x_2},$$

und diese Gleichungen geben die von Regener mitgeteilte Kurve so gut wieder, wie man das bei der Notwendigkeit, die Messungszahlen aus der Zeichnung abzunehmen, nur irgend erwarten kann:

Bildung.			Zersetzung.			
$t$	$x_1 = \% O_2$	$k_1$	$t$	$\% O_2$	$x_2$	$k_2$
0	0	—	0	5.4	0	—
3	0.4	0.0290	1	5.1	0.3	0.0427
9	0.9	0.0254	4	4.4	1.0	0.0407
15	1.3	0.0265	12.5	3.15	2.25	0.0422
21	1.6	0.0268	22	2.5	2.9	0.0467
$\infty$	2.2	—	$\infty$	2.2	3.2	—

Man kann diese Zahlen nicht gerade als bündigen Beweis dafür ansehen, dass die Ozonbildung bei homogenem Lichtfeld ein Vorgang der ersten Ordnung ist (und es wäre wohl lohnend, die Frage bei ausschliesslicher Anwesenheit der kurzwelligen Strahlung zu verfolgen), aber sie machen es doch sehr wahrscheinlich. Dann würde auch hier jede des Elektrons beraubte Sauerstoffmolekel, d. h. jedes Sauerstoffatom, sogleich in Reaktion treten, um, sicherlich nach der Gleichung  $O + O_2 = O_3$ , Ozon zu bilden. Die Charakteristika der Unabhängigkeit von Verunreinigungen und von der Temperatur sind nicht festgestellt worden, wenn auch wahrscheinlich zutreffend, aber dafür haben wir hier eine mit aller Sorgfalt durchgeführte Untersuchung über die Energieausbeute von Warburg<sup>1)</sup>. Warburg vergleicht die in Kalorien ausgedrückte absorbierte Energiemenge mit der Wärmetönung, welche frei werden würde, wenn das durch sie gebildete Ozon wieder zerfiel, und erhält aus seinen Messungen als Ausbeute 46%, d. h.: für 100 kal absorbiertes Energie erscheinen 46 cal Zerfallswärme des Ozons, oder  $\frac{46}{34100}$  Mole  $O_3$ <sup>2)</sup> oder  $\frac{46 \cdot 7 \cdot 10^{23}}{34100} = 9 \cdot 10^{20}$  Molekeln Ozon.

100 kal sind gleich  $100 \cdot 42 \cdot 10^6$  Erg. oder gleich  $\frac{100 \cdot 42 \cdot 10^6}{9.4 \cdot 10^{-12}}$  Wirkungsquanten (der Wellenlänge  $0.2 \mu$  entsprechend); das sind  $4.6 \cdot 10^{20} h\nu$ .

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. 1912, 216.

<sup>2)</sup> 34100 kal ist die Zerfallswärme von einem Mol Ozon.

Diese  $4.6 \cdot 10^{20} h\nu$  liefern demnach  $9 \cdot 10^{20}$  Molekeln Ozon, jedes Quantum also zwei Molekeln: ein Quantum würde eine Molekel  $O_2$  zertrümmern in  $2O$ , und  $2O + 2O_2 = 2O_3$ .

Das erste exakt untersuchte Beispiel (neben dem gleich zu besprechenden Ammoniak) liefert also ganz genau auf ein Quantum die bei primärer Reaktion zu erwartende Menge umgesetzter Substanz.

3. Ähnlich liegt der Fall bei der **Zersetzung des Ammoniaks**. Dass diese den primären Prozessen zuzurechnen ist, folgt aus einer Beobachtung von Regener<sup>1)</sup>, wonach bei erheblicher Schichtdicke die Ammoniakzersetzung in ihrer Geschwindigkeit unabhängig von der Konzentration ist, der Umsatz ist also nur bedingt durch die Menge absorbierten Lichts. Auch hier hat Warburg<sup>2)</sup> Ausbeutebestimmungen vorgenommen, mit dem Ergebnis, dass 2% der absorbierten Energie als Wärme der Wiedervereinigung der zerlegten Gase erhalten werden.

100 kal absorbiertes Energie =  $4.6 \cdot 10^{20} h\nu$  liefern demnach hier  $\frac{2}{12000}$  Mole<sup>3)</sup> zerfallenes  $NH_3 = \frac{2 \cdot 7 \cdot 10^{23}}{12000} = 1.2 \cdot 10^{20}$  Molekeln, vier Energiequanten sind daher nötig, um eine Molekel Ammoniak zu zerlegen.

Man könnte sich danach den ursprünglichen Vorgang so denken, dass 1  $NH_3$  für jedes seiner miteinander verketteten Atome 1 Quantum braucht, um in  $1N + 3H$  zerlegt zu werden. Aber derartige Spekulationen sind wohl zurückzustellen, bis in zahlreichern Fällen solche Vergleiche möglich sind — und vorläufig besitzen wir nur diese zwei, die wir Warburg verdanken.

Jedenfalls geht aus diesen Überlegungen hervor, dass ein oder höchstens eine kleine Anzahl von Wirkungsquanten für jede Molekel umgesetzter Substanz verbraucht werden. Dass beim Ozon die erhaltenen 46% Ausbeute, auf die Wärmetönung bezogen, fast genau identisch sind mit der von 50%, welche man bei Zugrundelegung der durch die Quantenhypothese bedingten Anschauungen berechnet, hat Warburg schon in seiner erwähnten Mitteilung gezeigt. Aber ich glaube, die hier gegebene Form ist anschaulicher, und sie ist nach meiner Ansicht auch insofern korrekter, als die Wärmetönung des Prozesses ein ungeeignetes Vergleichsobjekt ist.

Und dies aus zwei Gründen: erstens einem mehr formalen, und zwar dem rein thermodynamischen, dass die Gesamtenergie nicht das

<sup>1)</sup> Loc. cit.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. 1911, 746 und auch 1912, 216.

<sup>3)</sup> 12000 kal ist die Bildungswärme von einem Mol Ammoniak.



Mass für die chemische Energie des Vorgangs ist, und damit auch nicht das Mass für die Arbeit, die aufgewendet werden muss, um den Vorgang rückgängig zu machen. Genau wie bei den klassischen galvanischen Elementen von Jahn und von Bugarski kann auch hier ein beliebiges Quantum Wärme gleichzeitig an die Umgebung abgegeben oder aus ihr aufgenommen werden und damit die verbrauchte Energie zu gross oder zu klein erscheinen lassen; die Wärmetönung ist dann tatsächlich gar nichts mehr als eine Grösse, die der Stoffmenge proportional ist, ihre Einsetzung für diese ist nichts weiter als die Umrechnung von Stoff in Energie mit dem „stofflichen Wärmeäquivalent“. In diesem Sinne, aber auch nur in diesem, ist die Benutzung der Wärmetönung natürlich berechtigt.

Dies näher auszuführen, erscheint unnötig. Aber hinweisen möchte ich doch darauf, dass sich aus Warburgs Versuchen am Ammoniak schon mit aller Deutlichkeit ergibt, dass die Ausbeute mit der chemischen Energie gar nichts zu tun hat: die Messungen am Ammoniak sind in zwei Reihen gemacht, einmal mit reinem Ammoniak, das zweite Mal mit einem Gemisch von 50%  $NH_3$  und 50%  $N_2 + 3H_2$ . Die Ausbeute ist beide Male 2%; aber im ersten Fall nähert sich das System seinem Gleichgewicht, das bei etwa 1.2%  $N_2 + 3H_2$  liegt, im zweiten entfernt es sich davon; im ersten Fall wird überhaupt in Summa keine Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet, im zweiten wohl.

Und dies führt zu dem sachlichen Grunde, der gegen die Beziehung der aufgewendeten Energie auf die Wärmetönung vorzubringen ist: es werden Energien verglichen von zwei Vorgängen, die miteinander gar nichts zu tun haben. Der ursprüngliche Vorgang, der die absorbierte Energie verbraucht, hebt die Ausgangsstoffe auf ein stark erhöhtes Energieniveau, aber wie hoch dies über dem Endzustand sich befindet, darauf hat der Niveauunterschied zwischen diesem und dem Ausgangszustand keinen Einfluss, nicht einmal das Vorzeichen derselben: „arbeitspeichernde“ wie „katalytische“ Lichtreaktionen brauchen zunächst absorbierte Energie, dessen Grösse wir vielleicht auf dem hier benutzten Wege ermitteln können, aber vorläufig auf keinem andern, weil wir den ursprünglichen Prozess in anderer Weise ja gar nicht realisieren können<sup>1)</sup>.

Ozonbildung und Ammoniakzersetzung sind die einzigen primären Lichtreaktionen, bei denen in exakter Weise Ausbeutemessungen durchgeführt worden sind. Doch sind bei sehr vielen andern Daten genug mitgeteilt, die eine der Grössenordnung nach zuverlässige Schätzung

<sup>1)</sup> Doch vgl. dazu S. 357.

dieses Werts erlauben. Ihre Besprechung wird sich ziemlich kurz erledigen lassen.

4. Die Zersetzung des Wasserdampfs ist nicht ohne gleichzeitige photochemische Wiedervereinigung der Elemente beobachtet, und dasselbe gilt für den Zerfall des Schwefeltrioxyds. Ich will daher ihre Besprechung noch zurückstellen.

5. Die Polymerisation von Anthracen ist von Luther und Weigert<sup>1)</sup> ausführlich untersucht worden, insbesondere im Hinblick auf das Gleichgewicht, das zwischen dieser durch Licht bewirkten Reaktion und der umgekehrten im Dunkeln stattfindenden sich einstellt. Für die Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit der ersten ist festgestellt, dass sie bei vollständiger Absorption des Lichts gleich Null ist, für mässige zwischen Null und Eins liegt, also durch die absorbierte Lichtmenge bestimmt wird, und dass ihr Temperaturkoeffizient klein ist (1.1 für 10°). Dass sie von Verunreinigungen nicht beeinflusst wird, kann man aus den mitgeteilten Tatsachen auch schliessen, und ebenso ist ein Vergleich von verbrauchter Energie und umgesetzter Menge mit leidlicher Sicherheit ausführbar. S. 393 der zweiten Abhandlung geben die Verfasser Zahlen für die Menge Anthracen in Molen, die in 1 ccm Lösung pro Sekunde verschwinden, wenn die bestrahlte Fläche 1 qcm gross ist, in 1 cm von der Lichtquelle sich befindet, und vollständige Absorption stattfindet. Die Zahlen sind 3—5 · 10<sup>-7</sup> Mole = 2—3 · 10<sup>17</sup> Molekeln. Die benutzte Bogenlampe verzehrte 8.8 Amp. bei 53 Volt = 470 Watt; wenn davon  $\frac{1}{500}$  Licht der geeigneten Wellenlänge sind, von denen dann  $\frac{1}{18}$  auf jeden Würfel fällt und vollständig absorbiert wird, so sind das:

$$\frac{470 \cdot 0.29 \cdot 42 \cdot 10^6}{500 \cdot 13 \cdot 5 \cdot 10^{-12}} = 2 \cdot 10^{17} h\nu,$$

also sehr nahe der Zahl jener Molekeln.

Nachträglich fand ich dann, dass Weigert in einer spätern Arbeit<sup>2)</sup> die nötigen Zahlen annähernd experimentell ermittelt hat. Für 100 kal absorbierten Lichts erscheinen danach 4.5 kal als Umwandlungswärme von Dianthracen, die für zwei Mole Anthracen ungefähr 20 000 kal beträgt. Danach veranlassen 100 kal = 9 · 10<sup>20</sup> hν  $\frac{4.5 \cdot 7 \cdot 10^{23}}{10000} = 3 \cdot 10^{20}$  Molekeln Anthracen zur Kondensation.

Ich habe hier, und in einem zweiten Falle (10, S. 344), meine unabhängig ausgeführte Schätzung nicht unterdrückt, um den Grad ihrer Zuverlässigkeit zu illustrieren.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 51, 297 und 53, 385 (1905).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 858 (1909).

6. Die Zersetzung der *Lävulose*, die im ultravioletten Licht in wässriger Lösung unter Kohlensäureabspaltung erfolgt, ist ganz neuerdings von D. Berthelot und Gaudechon<sup>1)</sup> untersucht worden. Da die Verfasser sie als Aktinometerreaktion vorschlagen, ohne für Temperaturkonstanz und Ausschluss von Luft zu sorgen, können diese Faktoren nicht störend wirken. Dass ihre Geschwindigkeit durch die Menge absorbierten Lichts bestimmt ist, folgt aus einer mitgeteilten Versuchsreihe, bei denen die entwickelte Kohlensäure in zehn gleichzeitig belichteten Proben mit der Konzentration sich nach dem Beerschen Gesetz ändert, so dass die einzelnen Messungen umgekehrt zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten benutzt werden können, mit einer Genauigkeit, wie sie bei der angewandten einfachen Versuchstechnik nicht besser zu erwarten ist:

Normalität C:	0.025	0.033	0.05	0.1	0.2	0.5	1	4	5	6
ccm O <sub>2</sub> :	0.04	0.055	0.08	0.16	0.26	0.54	0.75	1.17	1.16	1.18
$\frac{1}{C} \log \frac{J_0}{J_{\text{austretend}}}$	6.0	6.2	6.1	6.3	5.4	5.3	4.4	5.2	—	—

Endlich wird auch hier sehr nahe für ein Quantum Energie eine Molekel umgesetzt: Die Lampe (Quarz-Quecksilberlampe) brannte mit 52 Volt und 3.4 Ampère = 176 Watt. Davon fällt (im Versuch mit 61 mm Abstand der ersten Tabelle)  $\frac{1}{7}$  auf die Lösung, davon sind  $\frac{1}{5}$  Licht, davon  $\frac{1}{5}$  von geeigneter Wellenlänge<sup>2)</sup> (< 400  $\mu\mu$ ), davon wird die Hälfte (entsprechend den Daten der zweiten Tabelle) absorbiert. Dies gibt pro Sekunde:

$$\frac{176 \cdot 0.24 \cdot 42 \cdot 10^6}{7 \cdot 5 \cdot 5 \cdot 2 \cdot 8 \cdot 10^{-12}} = 7 \cdot 10^{17} h\nu,$$

und diese entwickeln in der Stunde 40 ccm Kohlensäure<sup>3)</sup> gleich  $\frac{40 \cdot 7 \cdot 10^{23}}{22000 \cdot 3600} = 4 \cdot 10^{17}$  Molekeln in der Sekunde.

7. Die Umlagerung von Nitrobenzaldehyd in Nitrosobenzoesäure studierten Weigert und Kummerer<sup>4)</sup> im Licht der Quarz-Quecksilberlampe hinter verschiedenen Lichtfiltern, deren Durchlässigkeit ebenso wie die der untersuchten Lösungen gemessen wurde. Die Verfasser leiten aus ihren Messungen Mangel an Proportionalität zwischen absor-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 156, 707 (1913).

<sup>2)</sup> Diese Werte für die Quarz-Quecksilberlampe ergeben sich hier und in den folgenden Beispielen aus den Messungen von Ladenburg, Physik. Zeitschr. 5, 524 (1904).

<sup>3)</sup> Im Original verdruckt in 60 ccm.

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1207 (1913).

biertem Licht und Umsatz ab, aber zu Unrecht. Denn erstens ist die „nullte Ordnung“ der Reaktion, die im Ultraviolett auftritt, Tabelle 6, auch Tabelle 3, gar nicht anders zu verstehen, und zweitens berechnet sich aus den in der Tabelle 7 angegebenen Konzentrationen (% Aldehyd) und dem Umsatz (% Säure) ein Absorptionskoeffizient  $\alpha$  (für die Konzentration 1 und die benutzte Länge des Gefäßes von 2.5 cm), der durchaus konstant ist — und daraus zurück der berechnete Umsatz, der wirklich gar nicht besser mit dem gefundenen übereinstimmen kann. Beim Gefäß III sind den mitgeteilten Daten immer 8% zugeschlagen worden, weil es überall um so viel hinter den andern beiden zurückblieb:

Gefäß	% Aldehyd	% Säure gefunden	$\alpha$	% Säure berechnet
III	0.1	0.013	1.38	0.0136
II	0.2	0.024	1.51	0.0234
I	0.4	0.036	1.52	0.0362
I	1.0	0.048	1.43	0.0481
II	1.0	0.047		
III	1.0	0.048		
Extrapoliert	$\infty$	0.050	M. 1.46	

Dieser Wert  $\alpha = 1.46$  für 2.5 cm Schicht entspricht einer Lichtschwächung auf  $\frac{1}{10}$  der Anfangsstärke bei der Konzentration 1 und  $\frac{2.5}{1.46} = 1.7$  cm. Aus den optischen Messungen ergibt sich der gleiche

Erfolg schon bei 1.1 cm Schichtdicke. Der Unterschied liegt ohne Zweifel darin, dass im letztern Falle eine Spektrallinie  $0.405 \mu$  benutzt wurde, die das Maximum der Absorption in ihrer Gegend aufwies, im andern Falle das ganze in dieser Gegend liegende Spektralgebiet wirksam ist, dessen mittlere Absorption schwächer ist.

An der Proportionalität zwischen Umsatz und absorbiertem Licht kann daher auch nach den wenigen Zahlen, die der Auszug in den Berichten enthält, gar kein Zweifel sein. Rührung ist ohne Einfluss — das bedeutet wohl auch Einflusslosigkeit des Sauerstoffs, und auch die Temperaturschwankungen machen sich nicht bemerkbar.

Weniger gut stimmt allerdings hier das Verhältnis der verbrauchten Energie zum umgesetzten Stoff zu dem verlangten  $1 h\nu = 1$  Molekel. Die mitgeteilten Unterlagen führen zu folgender Schätzung — für die Tabelle 6,  $\lambda = 0.365 \mu$ , vollständige Absorption im Gefäß. Die Fläche der Gefäße beträgt 25.80 mm, wovon etwa 70 mm hoch die Lösung eingefüllt sein mag. Das gibt für den Anteil der gesamten Strahlung, die das Gefäß trifft unter der Voraussetzung, dass die Lampe punktförmig wäre,  $\frac{1}{300}$ , unter der, dass sie eine lange, dem Gefäß parallele

Linie sei,  $\frac{5}{1300}$ . Beide Extreme liegen nicht vor, ein mittlerer Wert,  $\frac{1}{100}$ , mag etwa zutreffen.  $\frac{1}{5}$  der gesamten Lampenenergie, sei Licht,  $\frac{1}{7}$  davon liegt um  $0.365 \mu$ ,  $0.6$  davon gehen durch das benutzte Filter, und so erhalten wir:

$$\frac{140 \text{ Volt} \cdot 4.3 \text{ Ampère} \cdot 0.24 \cdot 42 \cdot 10^6 \cdot 0.6}{100 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 10^{-12}} = 10^{17} h\nu \text{ in der Sekunde,}$$

während die umgesetzte Menge  $0.033\%$  Säure vom Molekulargewicht 151 in  $2.5 \cdot 2.7 \cdot 7 \text{ ccm} = 36 \text{ g}$  Aceton in 4 Stunden, d. h.:

$$\frac{0.033 \cdot 36 \cdot 7 \cdot 10^{23}}{100 \cdot 151 \cdot 4 \cdot 3600} = 4 \cdot 10^{15} \text{ Molekeln beträgt.}$$

Dieser erheblich zu kleine Wert ist teilweise dadurch verständlich, dass von der Strahlung von  $0.365 \mu$  in den ungewöhnlich reichlichen (7 mm) Glaswänden doch schon ein erheblicher Teil absorbiert wird. Dementsprechend ist die Ausbeute im violetten Licht auch schon günstiger;  $\lambda = 0.405 \mu$ , das von dem Licht der Lampe nur  $\frac{1}{20}$  ausmacht, und von dem durch das benutzte Filter  $85\%$  hindurchgehen, liefert in Tabelle 7 bei praktisch völliger Absorption  $0.048\%$  Säure. Das entspricht einer nur  $\frac{7}{20} \cdot \frac{85}{60} = 0.5$  mal so grossen Energie und einer  $\frac{0.048}{0.033} = 1.5$  mal so grossen Stoffausbeute, entsprechend  $5 \cdot 10^{16} h\nu$  auf  $6 \cdot 10^{15}$  Molekeln. Immerhin ist auch dies noch ein merklich grösserer Energieaufwand, als bei irgend einem der andern primären Prozesse. Aber vielleicht liegen gerade zufällige Umstände vor, die die Schätzung in diesem Falle besonders unsicher machten: jedenfalls ist die Abweichung und die Sicherheit ihrer Unterlagen nicht derart, dass man dieser Reaktion eine Sonderstellung einräumen müsste.

8. Die photochemische Umwandlung des Schwefels (Übergang von  $S_2$  in  $S_8$ ) ist von Wigand<sup>1)</sup> untersucht worden, und zwar in Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol unter dem Einfluss der durch Glas durchgehenden Strahlung der Quarz-Quecksilberlampe; die „Ordnung“ liegt zwischen 1 und 0, infolge nicht unerheblicher Absorption in der verwendeten Schichtdicke von 10 mm, d. h. die Geschwindigkeit ist der absorbierten Lichtmenge proportional. Auf Ausschluss von Verunreinigungen brauchte nicht besonders geachtet zu werden, auch die drei Lösungsmittel geben innerhalb der Versuchsfehler gleiche Geschwindigkeit. Der Temperaturkoeffizient ist schwach gebrochen, d. h. die Reaktion geht bei höherer Temperatur etwas langsamer als bei niederer, aber nur, wie der Verfasser hervorhebt, weil der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 423 (1911).

umgekehrte, auch im Dunkeln stattfindende Vorgang sich bei höherer Temperatur stärker bemerkbar macht. Endlich ist eine auf Beobachtungen und Berechnungen beruhende Schätzung des „Nutzeffekts“ gegeben: von 100 kal absorbiertener Energie  $= 7 \cdot 10^{20} h\nu$  für die mittlere Wellenlänge  $0.400 \mu\mu$  erscheinen  $0.24$  als Umwandlungswärme des  $S_{\mu}$ . Das entspricht  $\frac{0.24}{900} \cdot 7 \cdot 10^{23} = 2 \cdot 10^{20}$  Molekeln<sup>1)</sup>, also  $3-4 h\nu$  sind nötig für eine Molekel.

9. Weiter gehört hierher noch eine mit aller Sorgfalt untersuchte Reaktion, die dadurch besonders interessant ist, dass sie von dem einfachen Gesetz unter Umständen aus leicht verständlichen Gründen abweicht. Die **Oxydation des Chinins durch Chromsäure** haben zuerst Goldberg<sup>2)</sup>, dann ausführlich Luther und Forbes<sup>3)</sup> untersucht. Ihre Geschwindigkeit — im Lichte der Uviollampe, hinter Lichtfiltern, die gemessene Intensitäten der verschiedenen Wellenlängen hindurchließen — ist nur bedingt durch die vom Chinin absorbierte Lichtmenge, hat einen kleinen Temperaturkoeffizienten, ist offensichtlich nicht empfindlich gegen Verunreinigungen und zeigt einen Nutzeffekt, der ungefähr einer Molekel umgesetzter Substanz auf ein Quantum Energie entspricht. Die für diese Schätzung verfügbaren Daten sind folgende. In Versuch 9—14 Tabelle 4 ergibt sich die Geschwindigkeit für die gesamte Energie des Gebiets um  $0.362 \mu$  gleich  $0.5$ , d. h.  $25$  ccm der Flüssigkeit ändern ihren Chromsäuregehalt um  $0.5$  ccm einer  $0.0085$ -norm. Thiosulfatlösung, wenn insgesamt  $385$  ccm (aus der Zeichnung entnommen) bestrahlt wurden. Das ergibt  $8 \cdot 10^{17}$  Molekeln  $\left( \text{Äquivalente } \frac{CrO_3}{3} \right)$  pro Sekunde. Andererseits sind von den  $170$  Watt der Lampe  $20\%$  sichtbares und ultraviolettes Licht, davon  $\frac{1}{6}$  im Gebiet um  $0.362 \mu$ , davon geht nach der Zeichnung die Hälfte etwa ins Gefäß, wo sie ganz absorbiert wird, und wohin sie für jene  $8 \cdot 10^{17}$  Molekeln  $12 \cdot 10^{17}$  Energiequanten liefert.

Damit schliesst sich die Reaktion durchaus den vorangehenden an. Aber wenn keine Chromsäure vorhanden, so wird natürlich das Chinin darum nicht anders absorbieren. Die Chininmolekeln, von denen ein Elektron abgespalten ist, müssen dann eben wieder zu normalen Molekeln werden — wenn nicht etwa eine andere Umsetzung an Stelle der Oxydation durch Chromsäure tritt. Das kommt zur Geltung, sobald bei Chininüberschuss die Chromsäurekonzentration zu klein wird, und das

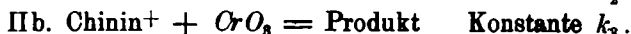
<sup>1)</sup>  $900$  kal ist die Umwandlungswärme von  $S_{\mu} \rightarrow S_2$ .

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 1 (1902).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 770 (1909).

geht so weit, dass schliesslich die Geschwindigkeit nur noch durch die Chromsäurekonzentration bestimmt wird<sup>1)</sup>.

Man kann auch für dieses Stadium die Geschwindigkeit leicht berechnen. Die Teilvorgänge sind ( $\Theta$  bedeutet Elektron):



Die Geschwindigkeitsgleichungen dafür:

$$+ \frac{d[Ch^+]}{dt} = k_1 J_0 \cdot [Ch],$$

$$- \frac{d[Ch^+]}{dt} = k_2 [Ch^+] + k_3 [Ch^+] \cdot [CrO_3].$$

Durch Gleichsetzung beider (im stationären, unmittelbar nach Beginn der Belichtung eintretenden Zustand bildet sich pro Zeiteinheit ebensoviel Ch<sup>+</sup> wie verschwindet) ergibt sich:

$$[Ch^+] = \frac{k_1 J_0 [Ch]}{k_3 [CrO_3] + k_2}$$

und durch Einsetzung dieses Wertes in die Geschwindigkeitsgleichung von IIb:

$$+ \frac{d[\text{Produkt}]}{dt} = k_3 \cdot [Ch^+] \cdot [CrO_3] = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot J_0 \cdot [Ch] \cdot [CrO_3]}{k_3 [CrO_3] + k_2},$$

und wenn man darin für  $k_2/k_3$  0.0003 setzt, so erhält man:

$$+ \frac{d[\text{Produkt}]}{dt} = \frac{k_1 J_0 [Ch] \cdot [CrO_3]}{[CrO_3] + 0.0003}$$

Das ist natürlich =  $k_1 J_0 [Ch]$ , solange CrO<sub>3</sub> einigermassen gross gegen 0.0003 ist, aber die Gleichung gibt auch die Messungen mit mangelnder Chromsäure vortrefflich wieder. Tabelle 8 der Abhandlung liefert:

[CrO <sub>3</sub> ]	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$ gemessen	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$ berechnet
0.0026	1.11	1.25
0.0019	1.31	1.19
0.0013	1.33	1.11
0.0010	1.01	1.07
0.0005	0.87	0.87
0.00015	0.50	0.47
0.00007	0.26	0.26

<sup>1)</sup> Das betonen die Verfasser; aber natürlich ist die Reaktion nun nicht etwa von der Absorption und der Chininkonzentration unabhängig, sondern diese ändert sich jetzt, weil stark überschüssig, nur mehr kaum merklich.

Wir haben also in dieser Reaktion unverkennbar den Fall, dass die des Elektrons beraubten Molekeln momentan reagieren, solange ihr Partner in hinreichender Konzentration vorhanden ist, im andern Falle sich verteilen zwischen nutzloser Regeneration der ursprünglichen Molekel (oder vielleicht anderweitiger Umsetzung) und der Vereinigung mit dem Partner.

Auf die Bedeutung dieser Tatsache wurde oben schon hingewiesen.

10. Zu den primären photochemischen Prozessen gehört nun zweifellos noch einer, den man zunächst ganz gewiss nicht so bezeichnen würde. Die von Weigert<sup>1)</sup> untersuchte **Zersetzung des Ozons unter Mitwirkung von Chlor**. Ozonisierter Sauerstoff, dem Chlor zwischen 5 und 70 % zugesetzt ist, verliert seinen Ozongehalt bei Bestrahlung mit dem durch Glas hindurchgehenden Licht der Quecksilberlampe mit einer Geschwindigkeit, die unabhängig von der Ozonkonzentration ausschliesslich durch das vom Chlor absorbierte Licht bestimmt ist. Also eine ganz typische Lichtkatalyse, bei der, wie schon der Verfasser betont, irgend ein aus dem Chlor gebildeter Stoff praktisch momentan mit Ozon reagiert und dies auf irgend einem Wege zersetzt. Und doch hat er alle Charakteristiken unserer primären photochemischen Prozesse: die Geschwindigkeit nur bedingt durch die Absorption, die im Chlor stattfindet, unabhängig von „Verunreinigungen“ (da es gleichgültig ist, ob neben dem Chlor 30 oder 95% Sauerstoff mit 4 oder praktisch 0% Ozon vorhanden sind), sehr kleiner Temperaturkoeffizient und endlich eine Molekel Reaktion auf ein Quantum absorbiertes Licht. Dies hatte ich mit folgender Schätzung ermittelt. Von den 500 Watt der Lampe sind nur  $\frac{3.8}{12}$  nicht abgeblendet; von denen strahlen  $\frac{80}{10000}$  auf das Gefäss, davon  $\frac{1}{5}$  Licht, davon  $\frac{1}{5}$  in dem Gebiet von 350—410  $\mu\mu$ , davon 80 % absorbiert (bei 24 %  $Cl_2$  im Gas), gibt  $1 \cdot 10^{16} h\nu$  pro Sekunde, und diese zersetzen 0.325 %  $O_3$  in der Stunde in 270 ccm oder  $0.6 \cdot 10^{16}$  Molekeln in der Sekunde, also eine fast identische Zahl. Dann fand ich, dass der Verfasser selbst diese Schätzung in einer spätern Arbeit<sup>2)</sup> ausgeführt hat und auf 2.9 kal absorbiertes Licht  $\frac{1.3}{30000}$  Mole Ozon erhielt, woraus sich auf  $2.5 \cdot 10^{19} h\nu$   $3 \cdot 10^{19}$  Molekeln (in einer Stunde) ergibt, ein ganz ähnliches Verhältnis, das, wie schon erwähnt, geeignet ist, das Vertrauen in diese Schätzungen zu erhöhen.

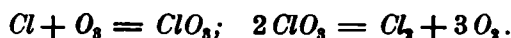
Daraus folgt, dass jede vom Licht des Elektrons beraubte Molekel

<sup>1)</sup> Z. f. Elektroch. 14, 591 (1908).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 103 (1912).



praktisch momentan reagiert und eine Molekel Ozon zersetzt. Es wird da eine chemische Reaktionsfolge anzunehmen sein, etwa:



Für diese Annahme einer chemischen Reaktion will ich gleich gewichtige Gründe beibringen. Doch ist auch eine andere, von Stark<sup>1)</sup> benutzte Vorstellung mit diesen Beobachtungen im Einklang. Jedenfalls ist diese typische photochemische Katalyse mit aller Sicherheit als primäre Lichtreaktion anzusprechen.

Diese katalytische Ozonzersetzung scheint mir nun noch in einer nahen und interessanten Beziehung zum Chlorknallgas zu stehen. Ich werde bei dessen Besprechung auszuführen haben, dass der Sauerstoff, der als ein starkes Hemmnis der Reaktion erscheint, dadurch zu dieser Wirkung gelangt, dass er dem Chlor in der Ausnutzung der Lichtenergie Konkurrenz macht und dabei ziemlich sicher in Ozon übergeht. Er würde dadurch verschwinden, und seine hemmende Wirkung müsste abnehmen, wenn er nicht durch diese Chlorkatalyse aus dem Ozon regeneriert würde.

Dies kann ich natürlich erst dort ausführlich darlegen. Ich erwähne es hier, um darauf hinzuweisen, dass mit der Ozonzersetzung durch Chlor wahrscheinlich in weitgehendster Analogie steht der Zerfall von  $NH_3$ ,  $NCl_3$ ,  $ClO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NOCl$ , die genau wie Ozon bei der Chlorknallgasreaktion eine hemmende Wirkung ausüben, die viel stärker ist als die des Sauerstoffs<sup>2)</sup>. Aber während die des Sauerstoffs bestehen bleibt, verursachen diese Gase nur ein Induktionsstadium: sie werden verbraucht, und ihre Hemmung verschwindet, beim Ammoniak und Chlorstickstoff vollständig, bei den andern Gasen bis auf einen kleinen Rest, der unverkennbar dem aus ihnen entstandenen Sauerstoff zuzuschreiben ist. Ihre Zersetzung erfolgt sicherlich durch das belichtete Chlor ebenso wie die des Ozons, das sich ja unter ihnen befindet: die ganze eingestrahlte Energie wird verbraucht, weil  $1 h\nu$  zur Zerlegung einer Molekel nötig ist — während es, wie später zu zeigen sein wird,  $10^6$  Molekeln Chlorwasserstoff liefern könnte. Die enorme Hemmung seitens dieser Gase wird so verständlich, daneben aber auch die Tatsache, dass sie höchst spezifischer Art ist, dass jene Gase hemmen, während beispielsweise  $Cl_2O$  und  $N_2O$  unschädlich sind: es liegen ihrer Wirkung eben spezifische chemische Reaktionen zugrunde.

<sup>1)</sup> Z. B. Atomdynamik, Leipzig 1911, Bd. 2, S. 208.

<sup>2)</sup> Burgess und Chapman, Journ. Chem. Soc. 89, 1402 (1906); Chapman und Mac Mahon, Journ. Chem. Soc. 97, 845 (1909).

Auch die Zersetzung dieser Gase durch Chlor müsste danach den primären Lichtreaktionen zugerechnet werden: sie bieten zweifellos sehr geeignetes und in der Handhabung nicht allzu schwieriges Material, um solche Lichtkatalysen weiter zu untersuchen.

### Sekundäre Lichtreaktionen.

#### 1. Das Chlorknallgas.

Die primären photochemischen Prozesse weisen nach diesen Beispielen sehr einfache Erscheinungen auf, und nur die Tatsache, dass der Grad der Absorption unter den jeweils benutzten Bedingungen schwankt zwischen wenigen Prozenten und nahezu 100 % des auffallenden Lichts bedingt, dass die gefundene Reaktionsordnung bald die erste, bald die nullte und bald eine dem Beerschen Gesetz entsprechende ist.

Ganz anders verhalten sich die sekundären. Ich will ihre Gesetze am Beispiel des Chlorwasserstoffs ableiten, was am anschaulichsten und wegen einiger hier zutreffenden Vereinfachungen auch am leichtesten ist. Die Übertragung der erhaltenen Resultate auf andere Reaktionen macht dann keine Schwierigkeiten.

Die Reihenfolge der einzelnen Vorgänge ist die folgende:

I. Die Chlormolekeln absorbieren Licht und zerfallen in positiv geladene Reste und Elektronen. Die Umsetzungen der erstern können hier vernachlässigt werden, wie gleich zu zeigen ist, weil sie zur Gesamtreaktion nur einen verschwindend geringen Beitrag liefern: die abgespaltenen Elektronen sind das Wesentliche.

II. Diese Elektronen verschwinden auf zwei Wegen:

a) Sie addieren sich an Sauerstoffmolekeln, aktivieren diese, so dass diese wahrscheinlich in Ozon übergehen, das wieder gewöhnlichen Sauerstoff liefert. Diese Rückbildung ist, wie nachher zu zeigen ist, nur insofern von Interesse, als dadurch der Sauerstoffgehalt konstant bleibt.

b) Sie addieren sich an Chlormolekeln. Diese negativ geladenen Chlormolekeln sind das Material der Chlorwasserstoffbildung.

III. Die negativ geladenen Chlormolekeln verschwinden auf zwei Wegen:

a) Sie regenerieren gewöhnliches Chlor, indem ihr Elektron sich mit den aus I herrührenden positiven Ladungen neutralisiert oder in sonst irgend einer Weise sich entlädt.

b) Sie reagieren mit Wasserstoff und bilden Chlorwasserstoff unter

Wiederfreiwerden des Elektrons, das dadurch in den mit II beginnenden Kreislauf zurückkehrt, bis es schliesslich durch II a beseitigt wird.

Bei diesem Schema sind die Elektronen wie Molekeln chemischer Stoffe behandelt. Ich will unten die Frage nach der Berechtigung hierzu diskutieren, nachdem ich zunächst gezeigt habe, dass diese Annahmen zu dem beobachteten Reaktionsverlauf führen.

Die Reaktionsfolge entspricht dem Schema:

- I.  $Cl_2 + \text{Lichtenergie} = Cl_2^+ + \Theta$ .
- II. a)  $\Theta + O_2 = O_2^-$ , Konstante der Geschwindigkeit  $k_4$ ,  
 b)  $\Theta + Cl_2 = Cl_2^-$ , Konstante der Geschwindigkeit  $k_5$ ,
- III. a)  $Cl_2^- = Cl_2$ , Konstante der Geschwindigkeit  $k_7$ ,  
 b)  $Cl_2^- + H_2 = 2HCl + \Theta$ , Konstante der Geschwindigkeit  $k_8$ .

Die entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen sind folgende:

$$I. \quad \frac{d\Theta}{dt} = k_1 \cdot J_{\text{absorbiert}} = k_2 J_0 [Cl_2].$$

Die Gleichung gilt für schwache Absorption in dünner Schicht, d. h. für praktisch homogenes Lichtfeld, wie es bei unsern Messungen nahezu herrschte.  $J_0$  ist die Intensität des auffallenden Lichts.

$$II. \text{ a) und b) } - \frac{d[\Theta]}{dt} = k_4[\Theta] \cdot [O_2] + k_5[\Theta] \cdot [Cl_2]. \quad (a)$$

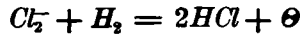
Nun stellt sich natürlich sehr schnell nach Beginn der Belichtung ein stationärer Zustand ein in dem Sinne, dass pro Zeiteinheit ebensoviel Elektronen sich bilden wie verschwinden, wenigstens solange solche Zeitabschnitte betrachtet werden, die klein sind gegenüber der ganzen Dauer der Umsetzung. Wir können daher setzen:

$$+ \frac{d[\Theta]}{dt} = - \frac{d[\Theta]}{dt},$$

dem Absolutwert nach.

$-\frac{d[\Theta]}{dt}$  ist oben gegeben; zu dem unter I aufgeführten Wert von  $+\frac{d[\Theta]}{dt}$  ist aber noch die aus dem Vorgang III b herrührende Regenerierung von Elektronen zu addieren. Diese ist identisch mit  $+\frac{d[2HCl]}{dt}$  und daher gleich  $k_8 \cdot [Cl_2^-][H_2]$  entsprechend der chemischen Gleichung des Vorgangs III b. Ihre Geschwindigkeit näher ermitteln zu können, müssten wir an sich die Konzentration des  $[Cl_2^-]$  kennen. Aber das erübrigt sich: aus der Tatsache, dass die beobachtete Reaktions-

geschwindigkeit, das ist  $+\frac{d[2HCl]}{dt}$  von der Konzentration des Wasserstoffs unabhängig ist, solange keine zu starken Chlorüberschüsse vorhanden sind, ist zu schliessen, dass die Reaktion:



praktisch momentan erfolgt, d. h. dass jedes  $Cl_2$ , das sich bildet, sogleich mit  $H_2$  sich umsetzt. Dann wird:

$$+\frac{d[2HCl]}{dt} = +\frac{d[Cl_2^-]}{dt}, \text{ d. h.: } = k_5[\Theta] \cdot [Cl_2].$$

Somit ist: 
$$+\frac{d[\Theta]}{dt} = k_2 J_0 [Cl_2] + k_5 [\Theta] [Cl_2],$$

und es wird durch Gleichsetzung mit (a):

$$k_2 J_0 [Cl_2] + k_5 [\Theta] [Cl_2] = k_4 [\Theta] [O_2] + k_5 [\Theta] [Cl_2],$$

woraus folgt: 
$$[\Theta] = \frac{k_2 J_0 [Cl_2]}{k_4 [O_2]}.$$

Dies in die Geschwindigkeitsgleichung für II c eingesetzt, die mit III b identisch ist:

$$+\frac{d[Cl_2^-]}{dt} = +\frac{d[2HCl]}{dt} = k_2 \cdot \frac{k_5}{k_4} \cdot \frac{J_0 [Cl_2]^2}{O_2}. \quad (1)$$

Zu dem durch die Messungen ermittelten Resultat gelangen wir also von der geschilderten Vorstellung aus mit einer einzigen Annahme, dass nämlich die Geschwindigkeit der Reaktion  $Cl_2 + H_2 = 2HCl + \Theta$  ausserordentlich gross ist, und diese Annahme ist durchaus keine willkürliche, sondern wird uns durch die Unabhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeit von der Wasserstoffkonzentration geradezu aufgezwungen.

Immerhin ist sie sicherlich nicht mehr realisiert bei den Versuchen mit Chlorüberschüssen, also starkem Wasserstoffmangel, und ebenso wenig bei einigen andern Reaktionen, über die in der Literatur experimentelles Material vorliegt. Wenn wir sie fallen lassen, d. h. bei der Verteilung von  $Cl_2$  zwischen nützlicher Reaktion mit  $H_2$  (Konstante  $k_6$ ) und nutzloser Regenerierung von  $Cl_2$  (Konstante  $k_7$ ) ein beliebiges Verhältnis zulassen, werden die Gleichungen sehr umständlich, aber ihre Ableitung ist noch ohne Schwierigkeiten möglich. Wieder haben wir:

$$\begin{aligned} \left(+\frac{d[\Theta]}{dt}\right) &= k_2 J_0 [Cl_2] + \frac{d[2HCl]}{dt} = \left(-\frac{d[\Theta]}{dt}\right) \\ &= k_4 [\Theta] [O_2] + k_5 [\Theta] \cdot [Cl_2], \end{aligned}$$

aber das  $+\frac{d[2HCl]}{dt}$  ist nun folgendermassen zu ermitteln:

$$\text{IIIa und b liefern: } -\frac{d[Cl_2^-]}{dt} = k_7 \cdot [Cl_2^-] + k_8 [Cl_2^-] \cdot [H_2],$$

$$\text{IIb liefert: } +\frac{d[Cl_2^-]}{dt} = k_5 [\Theta] [Cl_2].$$

Wieder setzen wir beide Absolutwerte für den stationären Zustand einander gleich und erhalten daraus:

$$[Cl_2^-] = \frac{k_5 [\Theta] [Cl_2]}{k_7 + k_8 [H_2]}.$$

Dann wird:

$$\text{IIIb: } +\frac{d[2HCl]}{dt} = \frac{k_8 \cdot k_5 \cdot [\Theta] \cdot [Cl_2] \cdot [H_2]}{k_7 + k_8 [H_2]}.$$

Setzen wir dies in die erste Gleichung dieses Abschnitts ein, so resultiert:

$$k_2 J_0 [Cl_2] + \frac{k_8 k_5 [\Theta] [Cl_2] \cdot [H_2]}{k_7 + k_8 [H_2]} = k_4 [\Theta] [O_2] + k_5 [\Theta] [Cl_2]$$

und deswegen:

$$\Theta = \frac{k_2 J_0 [Cl_2]}{k_4 [O_2] + k_5 [Cl_2] - \frac{k_8 k_5 [Cl_2] \cdot [H_2]}{k_7 + k_8 [H_2]}}.$$

Das wieder liefert in IIb für die Bildungsgeschwindigkeit des  $Cl_2^-$ :

$$+\frac{d[Cl_2^-]}{dt} = k_5 [\Theta] [Cl_2] = \frac{k_5 k_2 J_0 [Cl_2]^2}{k_4 [O_2] + k_5 [Cl_2] - \frac{k_8 k_5 [Cl_2] [H_2]}{k_7 + k_8 [H_2]}}.$$

Dies wird von neuem dem  $-\frac{d[Cl_2^-]}{dt}$  gleichgesetzt und ergibt:

$$\frac{k_5 k_2 J_0 [Cl_2]^2}{k_4 [O_2] + k_5 [Cl_2] - \frac{k_8 k_5 [Cl_2] \cdot [H_2]}{k_7 + k_8 [H_2]}} = k_7 [Cl_2^-] + k_8 [Cl_2^-] \cdot [H_2].$$

Daraus folgt für die Konzentration des  $[Cl_2^-]$ :

$$[Cl_2^-] = \frac{k_5 k_2 J_0 [Cl_2]^2}{(k_4 [O_2] + k_5 [Cl_2]) \cdot (k_7 + k_8 [H_2]) - k_8 k_5 [Cl_2] [H_2]},$$

und wenn wir diesen Ausdruck mit  $k_8 [H_2]$  multiplizieren, so erhalten wir für die Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffbildung nunmehr mit lauter direkt messbaren Konzentrationen:

$$+\frac{d[2HCl]}{dt} = \frac{k_8 k_5 k_2 J_0 [Cl_2]^2 [H_2]}{k_7 k_4 [O_2] + k_7 k_5 [Cl_2] + k_8 k_4 [O_2] [H_2]}.$$

Diese Gleichung enthält so viele nebeneinander stehende Konstanten, dass sie bei passender Wahl der letztern wohl auf jeden Vor-

gang mit Erfolg angewendet werden kann. Aber ihre Benutzung kommt nur in zwei besondern Fällen in Betracht, in denen sie sehr vereinfacht wird. Deren einer ist der, dass die Ausnutzung des  $Cl_2$  nicht wie bei Chlorknallgas normaler Zusammensetzung sehr gut ist ( $k_8[H_2]$  gross gegen  $k_7$ ), sondern dass das Gegenteil vorliegt, wie z. B. bei der Bildung des Kohlenoxychlorids, die viel weniger lichtempfindlich ist.

Dann ist also  $k_7$  gross gegen  $k_8[H_2]$ , und für diesen Fall nimmt die Gleichung die Gestalt an:

$$+ \frac{d[2HCl]}{dt} = k_2 \cdot \frac{k_8}{k_7} \cdot \frac{k_5 J_0 [Cl_2]^2 [H_2]}{k_4 [O_2] + k_5 [Cl_2]}. \quad (2)$$

Ihre Anwendung wird weiter unten zu geben sein.

Die andere Benutzung der Gleichung ist die für die Berechnung der Chlorknallgasversuche mit stark überschüssigem Chlor. Hier tritt eine Vereinfachung dadurch ein, dass bei dem nur noch geringen Umsatz die Konzentration des Chlors sich nicht mehr erheblich ändert, also  $[Cl_2] = \text{konst.}$ , ebenso wie  $[O_2] = \text{konst.}$  ist.

Dann führt sie durch Ausrechnen des Nenners und Zusammenziehung aller nunmehr konstanter Werte auf die Form:

$$+ \frac{d[2HCl]}{dt} = \frac{k \cdot J_0 [Cl_2]^2 \cdot [H_2]}{m + [H_2]}.$$

Sie gibt mit einem, natürlich durch Probieren ermittelten Wert für  $m$  (40) die Versuche mit stark überschüssigem Chlor sehr gut wieder. Die auf S. 317 der vorigen Abhandlung unter  $k_m$  aufgeführten Werte sind — von Punkt zu Punkt berechnet — in der Tat sehr befriedigend.

Damit ist der Nachweis erbracht, dass die durch die Einflusslosigkeit des Wasserstoffs bei den normalen Versuchen eingetretene Vereinfachung nur ein Spezialfall unseres Schemas ist, und dass dies Gültigkeit behält, auch wenn diese Besonderheit fortfällt.

Nun ist noch der Nachweis zu führen, dass die Vernachlässigung der Primärreaktion berechtigt war. Dass sie nicht eintreten sollte, ist höchst unwahrscheinlich: das positiv geladene Chloratom ist sicherlich dem Wasserstoff gegenüber genau so reaktionsfähig wie oben gegenüber Ozon. Der Grund, dass wir sie vernachlässigen können, ist gleichzeitig die zweifellos interessanteste Seite der sekundären Reaktionen: es ist die Tatsache, dass ein Energiequantum imstande ist, eine ungeheure Anzahl von Chlormolekeln zur Umsetzung zu bringen.

Das folgt ohne weiteres aus der Lichtausbeute, die freilich hier so

wenig gemessen ist wie bei den meisten primären Vorgängen, die sich aber hier noch vielmehr als dort mit hinlänglicher Sicherheit schätzen lässt. In dem Versuch mit der grössten Geschwindigkeit, dem der Tabelle 8 der vorigen Abhandlung, werden in der ersten Minute 49 mm Chlor verbraucht. Im Gefäss von 200 ccm verschwinden daher  $50 \cdot 10^{-5}$  Mole oder  $3.5 \cdot 10^{20}$  Molekeln Chlor, entsprechend  $6 \cdot 10^{18}$  Molekeln in der Sekunde.

Die absorbierte Lichtmenge lässt sich folgendermassen ermitteln:

Die Osramlampen (4.16 Kerzen) brauchen pro Sekunde 4.16 Wattsekunden; davon geht nach Leimbach<sup>1)</sup> etwa 20% durch Leitung verloren, der Rest strahlt so aus, dass in horizontaler Richtung ungefähr doppelt soviel weggeht, als wenn nach allen Seiten der Kugel gleichmässig gestrahlt wurde. Die Fläche unseres Reaktionsgefässes war 3.25 cm, die Entfernung von den Lampen 80 cm. Von der gesamten Strahlung liegen, nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz berechnet, unter Annahme einer schwarzen Strahlung von  $T = 2000^{\circ}$ <sup>2)</sup> 0.04% zwischen den Wellenlängen 0.3 und 0.5  $\mu$ , zwischen denen sich nach Bunsen und Roscoe<sup>3)</sup> die wirksamen Strahlen erstrecken. Endlich wird im Chlor (von einer halben Atmosphäre Druck) etwa 5% des wirksamen Lichts absorbiert<sup>4)</sup>.

Das gibt eine sekundliche Energieaufnahme von

$$4.16 \cdot 0.8 \cdot 2 \cdot \frac{75}{78000} \cdot 0.0004 \cdot 0.02 = a \text{ Wattsekunden,}$$

oder  $a \cdot 0.24 \cdot 42 \cdot 10^6 = 19.9 \text{ Erg.}$ , oder für  $0.4 \mu$   $\frac{19.9}{5 \cdot 10^{-12}} = 4 \cdot 10^{12}$  Quanten, die ebenso viele Elektronen in Freiheit setzen und damit  $6 \cdot 10^{18}$  Molekeln Chlor in Chlorwasserstoff überführen.

Dies Verhältnis ist durchaus verständlich bei dem benutzten Schema: es ist eine notwendige Folge der Vorstellung, dass bei dem Prozess, der endgültig den Chlorwasserstoff liefert, das Elektron wieder in Freiheit gesetzt wird, wie es durch die Formulierung dieses Vorgangs nach  $Cl_2 + H_2 = 2HCl + \Theta$  zum Ausdruck kommt. Es macht aber weiter verständlich, wie der Sauerstoff bei der Kleinheit seiner Konzentration doch eine so starke Hemmung ausüben kann, obschon seine Verwandtschaft zum Elektron unzweifelhaft geringer ist als die des Chlors; denn

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. wiss. Photographie u. Photophysik 8, 365 (1910).

<sup>2)</sup> Beide Annahmen, schwarze Strahlung und  $2000^{\circ}$ , treffen sicherlich nur sehr angenähert zu, doch genau genug für diese Schätzung.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 108, 268 (1857).

<sup>4)</sup> Siehe vorige Abhandlung S 323.

jedes durch den ursprünglichen Vorgang in Freiheit gesetzte Elektron ist im Mittel  $10^6$  mal der Gefahr ausgesetzt, durch Addition an eine Sauerstoffmolekel passiviert zu werden. Und endlich geht aus dieser starken Wirksamkeit des Elektrons die Berechtigung hervor, die Frage nach dem Schicksal der positiv geladenen Reste der Chlormolekeln, der Chloratome bei Seite zu lassen, die nach Abspaltung des Elektrons aus  $Cl_2$  hinterbleiben. Wenn ein Elektron eine Million Molekeln Chlorwasserstoff liefert, so ist es gleichgültig, ob daneben noch eine oder zwei derselben auf anderem Wege entstehen.

Für die Chlorknallgasvereinigung bleibt nun noch eine Frage: Was wird aus dem Sauerstoff, der Elektronen aufnimmt und dadurch doch sicher ebenso aktiviert wird wie das Chlor? Wir werden nachher bei der Oxydation des Chinins durch Sauerstoff finden, dass der hier ganz in derselben Weise aktivierte Sauerstoff mit dem vorhandenen Wasser Hydroperoxyd liefert. So wird er im Chlorknallgas etwa Ozon bilden, und dass das Ozon durch das Chlor sofort wieder beseitigt wird, und der Sauerstoff dadurch seine Konzentration dauernd beibehält, wurde schon oben gezeigt.

Für den Stoff stimmt also die Rechnung vollkommen, aber stimmt sie auch für die Energie?

Jede Molekel Ozon verbraucht ein Quantum Energie, da seine Zersetzung ein primärer Vorgang ist, und dies fällt daher für die Chlorknallgasbildung aus. Aber das wird, wegen der grossen Zahl Molekeln, die ein Quantum liefert, nicht bemerkbar. Das Elektron fällt dem Sauerstoff anheim, nachdem es im Chlor von  $\frac{1}{2}$  Atmosphären Druck  $10^6$  Molekeln  $HCl$  produziert hat, und nun erst wird  $1 h\nu$  nötig, um das dabei erzeugte Ozon wieder zu zerstören. Bei grösserem Sauerstoffgehalt und geringern Chlorkonzentrationen müsste das freilich sich ändern — und die geringe Abnahme der Konstanten bei den Messungen mit starkem Sauerstoffzusatz (Tabellen 16—18 der vorigen Abhandlung) schien ein experimenteller Ausdruck dieser Überlegungen zu sein. Aber diese Vermutung fällt bei einer Durchrechnung: das aus der Energie unserer Lampen ermittelte Verhältnis von Energie zur umgesetzten Menge müsste um 3 oder 4 Zehnerpotenzen zu günstig geschätzt worden zu sein, um diesen Einfluss hier erkennbar werden zu lassen. Vielleicht liefern neue Messungen mit noch stärkerem Sauerstoffzusatz und anderseits mit gleichzeitiger wirklicher Messung der verbrauchten Energie eine experimentelle Bestätigung auch für diesen Teil unserer Vorstellungen.

Dass endlich die Gase  $O_3$ ,  $NH_3$ ,  $NCl_3$ ,  $ClO_2$ ,  $NO_2$  und  $NOCl$  in



merklichen Konzentrationen dadurch ihre enormen Hemmungen ausüben, dass sie die ganze eingestrahlte Energie für ihre Zersetzung verbrauchen, wurde schon oben (S. 345) erwähnt.

Die geschilderte Vorstellung gibt also nach jeder Richtung ein vollständiges Bild der bei der Chlorknallgasbelichtung beobachteten Tatsachen, wenn wir annehmen dürfen, dass die Grundlagen derselben zulässig sind. Die Frage ist daher zu diskutieren: Dürfen wir den Elektronen die Rolle zuweisen, die wir ihnen hier übertragen?

Dass hier in der sekundären Reaktion so gut wie in der primären ein lichtelektrischer Effekt die erste Wirkung der Lichtabsorption ist, ist höchst plausibel und durch die bekannten Beobachtungen über die Nebelkernbildung im belichteten Chlorknallgas<sup>1)</sup> sogar gerade an diesem Beispiel direkt erwiesen. Dass das freigewordene Elektron nicht durch „Elektronenstoss“ neue Molekeln aktivieren kann wie ein  $\beta$ -Strahl oder ein rascher Kathodenstrahl, was natürlich zu ganz andern Erscheinungen führen würde, folgt daraus, dass ihm dazu die hinreichende kinetische Energie fehlt; ist es doch nur gerade durch die nötige Energie von einem Quantum aus seiner eigenen Molekel in Freiheit gesetzt worden. Seine Wirkung muss also anderer Art sein. Dass es sich dann an eine Molekel addiert, ist eine durchaus geläufige Vorstellung; dass eine solche Molekel reaktionsfähiger ist als eine gewöhnliche, ist leicht vorstellbar: denn die Anordnung der Atome und ihrer Teile innerhalb derselben muss ja durch den Hinzutritt des Elektrons gestört sein.

Soweit ist also alles durchaus einleuchtend. Aber dass das Elektron sich an Chlor und an Sauerstoff addieren soll und gar nicht merklich an Wasserstoff, an Wasserdampf und an Chlorwasserstoff — und an analoge Teilnehmer an den gleich zu besprechenden weiteren Reaktionen, auch nicht an deren Lösungsmitteln —, die doch alle dann auch einen erkennbaren Einfluss auf die Geschwindigkeit des Umsatzes haben müssten, das ist zunächst zweifellos eine befremdliche Vorstellung.

Aber doch nur zunächst. Denn in der Aufnahme des Elektrons durch die chemischen Molekeln, wie wir sie, freilich noch nicht allzu vollkommen, aus den Erscheinungen des Elektrizitätstransports in Gasen und denen der Fluoreszenz kennen, sind ganz unverkennbar zwei verschiedene Momente wirksam. Das eine ist eine ganz allgemeine Funktion des Molekulargewichts oder der Molekelgröße, die mit deren Zunahme wächst, und das andere ist höchst spezifischer Art, eine besondere Verwandtschaft zum Elektron, die in den Halogenen und im Sauerstoff, den elektronegativen Elementen, ihre grössten, aber auch hier noch in

<sup>1)</sup> Bevan, Proc. Roy. Soc. 72, 5 (1903) u. a.

der Reihenfolge Sauerstoff, Jod, Brom, Chlor unverkennbar abgestuften Werte besitzt<sup>1)</sup>.

Diesen zwei Momenten auch zwei verschiedene Arten der Bindung des Elektrons zuzuordnen, ist zweifellos eine sehr naheliegende Vorstellung. Der allgemeinen Neigung aller Stoffe entspricht dann die allen gemeinsame Bildung des Gasions, eines Hofes von lose angehäufteten Molekeln um das Elektron, und der spezifischen Verwandtschaft mancher Stoffe einer entsprechend intimere Vereinigung, vielleicht sogar nach stöchiometrischen Verhältnissen, neben der natürlich die Bildung des Gasions einhergeht, innerhalb dessen sich dann die von uns angenommenen Umsetzungen abspielen.

Das macht die Sonderstellung von Chlor und Sauerstoff<sup>2)</sup> in unserem Falle verständlich, und das lässt auch ohne weiteres plausibel erscheinen, warum das Elektron bei der Vereinigung der negativ geladenen Chlormolekel mit dem Wasserstoff den gebildeten Chlorwasserstoff verlässt, zu dem es keine spezifische Verwandtschaft besitzt. Es wird dabei frei nicht in dem Sinne, dass es ohne seinen Hof von Molekeln den Raum durchweilt, sondern frei in dem Sinne, dass es sich innerhalb des Gasions an eine neue Chlormolekel addieren kann.

Ich glaube, dass durch diese Erwägungen in der Tat die Unwahrscheinlichkeiten zu beseitigen sind, die unserer Theorie zunächst sicherlich anhafteten; sie haben mir anfangs grosse Schwierigkeiten gemacht und zu Versuchen Anlass gegeben, den beobachteten Tatsachen durch andere Vorstellungen gerecht zu werden; durch Annahme von lebhaft schwingenden Molekeln, die ihre Energie auf andere übertragen können, durch Annahme einer aktiven Modifikation des Chlors, oder gar von zwei solchen, mit denen Chapman und seine Schüler operieren<sup>3)</sup>, und Ähnliches.

Alle diese Hypothesen scheitern an der Notwendigkeit, für die enorm hemmende Wirkung kleiner Sauerstoffmengen besondere ad id gemachte und in den meisten Fällen höchst unwahrscheinliche Annahmen einführen zu müssen, alle beschränken sich naturgemäss nur auf das Chlorknallgas und sind selbst, wenn es gelänge, sie in diesem

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Franck und Wood, Verh. d. d. physik. Ges. **13**, 80 (1911); Franck, ebenda **12**, 616 (1910) und frühere, auch **15**, 398 (1913).

<sup>2)</sup> Natürlich müsste auch etwa Brom die Chlorknallgasreaktion hemmen, und bei manchen andern Beispielen müsste Chlor an Stelle des Sauerstoffs hemmend wirken, was experimentell zu prüfen wäre.

<sup>3)</sup> Z. B. Chapman und Underhill, Journ. Chem. Soc. Lond. **103**, 496 (1913), wo sich ausserdem noch in die Operationen mit diesen Begriffen zwei erhebliche Fehler eingeschlichen haben.

einen Falle ohne Unmöglichkeiten durchzuführen, weit im Nachteil gegen diese Theorie, die allen sekundären Lichtreaktionen in gleicher Weise gerecht wird.

### Weitere sekundäre Lichtreaktionen.

Das sie dies leistet, wäre nunmehr an den übrigen Beispielen der Literatur zu zeigen. Ehe ich da auf die quantitativ untersuchten eingehe, möchte ich auf eine wichtige qualitative Beobachtung hinweisen. Luther und Goldberg <sup>1)</sup> haben gezeigt, daß alle Photochlorierungen, die sie untersuchten, durch Sauerstoff gehemmt werden (der bei den studierten Umsetzungen verbraucht wird, und von ihnen damals als der Grund der Induktionerscheinungen angesehen wurde). Das entspricht durchaus unserem Schema: Die hemmende Wirkung des Sauerstoffs greift ein in einer Phase des Gesamtvorgangs, die mit den das Chlor entgültig verbrauchenden Reaktionen gar nichts zu tun hat, und ist deswegen eine allgemeine Erscheinung nicht nur bei den Photochlorierungen, sondern sogar bei allen sekundären photochemischen Prozessen.

Bei diesen können nun folgende Abweichungen gegen das Schema des Chlorknallgases auftreten:

1. Es ist nicht immer der Stoff, der durch Lichtabsorption das Elektron liefert ( $A$ ), auch derjenige, welcher durch seine Aufnahme aktiviert wird ( $B$ ). Das ändert an unsern Gleichungen nur das, dass an Stelle von  $[Cl_2]^2$  tritt:  $[A] \cdot [B]$ .

2. Es ist nicht immer die Geschwindigkeit der nützlichen Umsetzung des Chlors oder des Stoffes  $B$  überwiegend gegenüber der nutzlosen Regeneration der gewöhnlichen Form ( $k_8 [H_2]$  gross gegen  $k_7$ ), sondern es ist auch der umgekehrte Fall möglich, der durch die schon oben (Seite 350) abgeleitete Gleichung (2) dargestellt wird.

3. Es ist nicht immer die Lichtausbeute so gross, dass neben der sekundären Reaktion die primäre ganz vernachlässigt werden kann — dann tritt ein Glied entsprechend  $k_2 J_0 [Cl_2]$  als Addend hinzu.

4. Die Sauerstoffhemmung kann fehlen, wenn der Sauerstoff der Stoff  $B$  ist, der das Elektron aufnimmt und dadurch aktiviert wird — worin er sich natürlich nicht selbst Konkurrenz machen kann. Dann, und nur dann verschwindet das Glied  $k_4 [O_2]$  im Nenner.

5. Es werden auch andere Stoffe, die Affinität zum Elektron haben, hemmend wirken müssen, und dabei neben oder im Falle 4 an Stelle des Sauerstoffs treten. Mit Sicherheit ist mir dieser Fall noch nicht aufgestossen.

Ich will nun wieder zunächst eine tabellarische Übersicht der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 43 (1906).

einzelnen Reaktionen geben, der ich eine Bemerkung vorausschicken möchte über das Verhältnis der umgesetzten Molekeln zum absorbierten Stoff. Das war für alle Reaktionen nahe, vielleicht genau das gleiche bei den primären Prozessen. Hier schwankt es nicht nur von Reaktion zu Reaktion infolge der sehr verschiedenen Affinität der einzelnen Stoffe zum Elektron, sondern auch innerhalb jeder einzelnen, weil der Umsatz abhängt vom absorbierten Licht und ausserdem noch von der Konzentration eines oder mehrerer Teilnehmer. Deswegen sind die angegebenen Zahlen für die pro Quantum umgesetzten Molekeln zufällige, und von den gerade benutzten Konzentrationen abhängig. Ich habe stets die günstigen angegeben, die sich aus den mitgeteilten Messungen errechnen lassen.

Dass man auch hier fast stets auf Schätzungen angewiesen ist, ist hier natürlich von ganz geringer Bedeutung, eben wegen des angehöhten Charakters der Lichtausbeute.

Sekundäre Lichtreaktionen.

$$A: \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{k_5 J_0 [A][B]}{k_4 [O_2]}$$

Reaktion	A.	B.	Beobachtete Gleichung	Molekeln 1 hν.
1. $H_2 + Cl_2 = 2HCl$	$Cl_2$	$Cl_2$	$k \cdot \frac{[Cl_2]^2}{[O_2]}$	10 <sup>8</sup>
2. $2O_2 = 3O_3$	$O_2$	$O_2$	$k \cdot \frac{[O_2]^2}{[O_3]}$	10 <sup>2-3</sup>
3. Hydrolyse von Aceton	nur festgestellt dass . . . . .			200
4. Zersetzung von Oxalsäure mit Uranyl nitrat	$UO_2$ $C_2H_2O_4$	$C_2H_2O_4$	$k (\alpha_1 UO_2 + \alpha_2 C_2H_2O_4) \cdot C_2H_2O_4$ unregelmässig, $O_2$ nicht beachtet	500
5. Hydrolyse der Platinchlorwasserstoffsäuren $H_2PtCl_6$ usw.	Platinchlorwasserstoffsäure		$k [H_2PtCl_6]^2$ $O_2$ konstant, nicht beachtet	1
6. $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$	$H_2O_2$	$H_2O_2$	$k \frac{[H_2O_2]^2}{[O_2]}$	100
7. Chinin + $O_2$	<i>Ch I</i>	<i>Ch II</i> <sup>1)</sup>	$k \frac{[Ch]^2}{[O_2]}$	$\frac{1}{200}$
8. Ausbleichen von Farbstoffen	Farbstoff		analog	$\frac{1}{200}$ ( $\frac{1}{500}$ )

$$B: \frac{dx}{dt} = k_2 k_5 \cdot J_0 [A] \cdot [O_2]$$

9. $4HJ + O_2 = 2H_2O + 2J_2$	$J'$	$O_2$	$k \cdot [J'] \cdot [O_2]$	10 <sup>8</sup>
10. $CHJ_2 + O_2 = . . . .$	$CHJ_2$	$O_2$	$k [CHJ_2] \cdot [O_2] (?)$	1—15

<sup>1)</sup> *Ch I* ist undissociiertes Chininsulfat; *Ch II* Chininion oder die freie Base.

$$C: \frac{dx}{dt} = k_3 \frac{k_2}{k_7} \cdot \frac{k_2 J_0 [A] [B] \cdot [C]}{k_4 [O_2] + k_5 [B]} + k_2 J_0 [A].$$

Reaktion	A.	B.	C.	Beobachtete Gleichung	Molekeln $\frac{1}{h\nu}$
11. $CO + Cl_2 = COCl_2$	$Cl_2$	$Cl_2$	$CO$	1. $\frac{dx}{dt} = m + \frac{n}{[O_2]}$ für $Cl_2$ und $CO =$ Konstans. 2. $\frac{dx}{dt} = k [Cl_2][CO]$ bis $k [Cl_2]^2 [CO]$ .	100
12. $Br_2 + C_7H_8 = HBr$ + $C_7H_7Br$ und Homologe	$Br_2$	$Br_2$	$C_7H_8$	$k [Br_2][C_7H_8]$ nachdem $O_2$ künstlich beseitigt	10 <sup>6</sup>

2. Die Zersetzung des Ozons durch ultraviolettes Lichts des Gebiets um  $0.257 \mu$  wurde von Regener<sup>1)</sup> aufgefunden, gemeinsam mit der Bildung des Gases, die bei noch kürzern Wellen stattfindet, dann von Frl. von Bahr<sup>2)</sup> und von Weigert<sup>3)</sup> eingehend mit Rücksicht auf ihre Geschwindigkeit gemessen.

Diese Zersetzung scheint bei praktisch vollkommener Absorption eine Reaktion der ersten Ordnung zu sein, wie aus den Beobachtungen von Regener, die ich schon oben bei der Ozonbildung ausführlicher besprochen, und aus denen von Weigert hervorgeht: bei grössern Schichtdicken ist sie streng erster Ordnung, und erst bei solchen von wenigen Millimetern treten Abweichungen auf im Sinne einer Annäherung an die zweite. Das heisst also, dass bei homogenem Lichtfeld, wozu allerdings bei der starken Absorption äusserst dünne Schichten nötig wären, das Quadrat der Ozonkonzentration die Geschwindigkeit bestimmen würde. Das wäre eine Analogie mit dem Chlorknallgas. Es sollte also auch eine Hemmung durch Sauerstoff auftreten. In den Versuchen ist diese nicht zur Geltung gekommen, weil stets reiner Sauerstoff mit wenigen Prozenten Ozon untersucht wurde. Aber aus der „Lichtausbeute“ kann man auf ihr Vorhandensein schliessen. Nach einer Schätzung von Weigert<sup>4)</sup> werden bei seiner Anordnung in 20 Minuten  $0.4$  kal Licht absorbiert und dafür  $6.7$  cem Ozon zersetzt; das entspricht einem Verhältnis von  $2 \cdot 10^{18}$  Wirkungsquanten auf  $2 \cdot 10^{20}$  Molekeln oder

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. [4] 20, 1033 (1906).

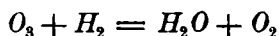
<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. [4] 33, 598 (1910).

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 80, 78. (1912).

<sup>4)</sup> l. c. S. 102.

100 Molekeln auf 1 Quantum, ist also in voller Übereinstimmung mit der Annahme einer sekundären, aber stark gehemmten Reaktion.

Aber die in diesen Arbeiten nicht beobachtete Hemmung durch Sauerstoff ist nun ganz neuerdings in einer Untersuchung von Weigert über „Aktivierung des Sauerstoffs durch Strahlung“<sup>1)</sup> auch zum Ausdruck gekommen, auf die ich eben rechtzeitig aufmerksam wurde, um sie hier heranziehen zu können. Hier hat der Verfasser ozonhaltigen Sauerstoff bei Gegenwert von Wasserstoff bestrahlt. Dabei zersetzt sich Ozon: bei geringen Ozonkonzentrationen und reichlichem Wasserstoff fast ausschliesslich nach:



und im umgekehrten Falle daneben erheblich nach:



Hierbei ist nun der originale Vorgang sicherlich nichts anderes als die vorher besprochene Ozonzersetzung, und die Wasserbildung zweifellos eine Nebenreaktion, der ein Teil der nach  $O_3 = O_2 + O$  intermediär entstandenen Sauerstoffatome anheimfällt, anstatt sich zu Molekeln zusammen zu schliessen. Demgemäss ist der Wasserstoff in erster Linie Verdünnungsmittel für den hemmenden Sauerstoff, die Geschwindigkeit, mit der Ozon zerfällt, ist daher — die Lichtabsorption ist auch hier vollständig — gegeben durch:

$$- \frac{dO_3}{dt} = k \cdot \frac{[O_3]}{[O_2]}.$$

Diese Gleichung bestimmt natürlich auch die Entstehung der Sauerstoffatome:

$$+ \frac{dO}{dt} = k \cdot \frac{[O_3]}{[O_2]}.$$

Sie verschwinden nach:

$$- \frac{dO}{dt} = k_9 [O]^2 + k_{10} [H_2] \cdot [O].$$

Im stationären Zustand sind beide Geschwindigkeiten gleich; daher:

$$k \frac{[O_3]}{[O_2]} = k_9 [O]^2 + k_{10} [H_2] [O]$$

$$[O] = \frac{k \cdot [O_3]}{(k_9 [O] + k_{10} [H_2]) \cdot [O_2]}.$$

Nun haben wir 2 extreme Fälle:  $k_9 [O]$  gross gegen  $k_{10} [H_2]$  oder umgekehrt. Der erste liefert:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 46, 815. (1913).

$$[O] = \sqrt{\frac{k [O_3]}{k_9 [O_2]}}$$

Der zweite ergibt:

$$[O] = \frac{k \cdot [O_3]}{k_{10} [H_2] \cdot [O_2]}$$

Setzen wir das in die Gleichung:

$$+ \frac{dH_2O}{dt} = k_{10} \cdot [H_2] \cdot [O]$$

ein, so resultiert entweder:

$$+ \frac{dH_2O}{dt} = k_{10} \sqrt{\frac{k}{k_9}} \cdot \frac{[H_2] \cdot \sqrt{[O_3]}}{\sqrt{[O_2]}} \text{ oder } + \frac{dH_2O}{dt} = k \frac{[O_3]}{[O_2]}$$

Das letzte gilt tatsächlich für kleine Konzentrationen von Ozon und grosse von Wasserstoff: es bildet sich ebensoviele Wasser, wie Ozon verschwindet, —  $dO_2$  und —  $dH_2$  sind gleich, wie der Verfasser schon hervorhebt.

Das andere Extrem wird dann kaum exakt realisiert sein können. Aber sehr nahe ist es doch schon der Fall in einer zweiten Versuchsreihe mit grossen Ozonkonzentrationen und kleinen von Wasserstoff.

Dies und die Abhängigkeit der Ozonzersetzung von  $[O_3]$  und  $\frac{1}{[O_2]}$  zeigt die folgende Zusammenstellung:

$\% O$	$\% H_2$	$\% O_2$	$-dO_3$	$-dH_2$	$k = \frac{-dO_3 \cdot [O_3]}{[O_2]}$	$k_{10}$
0.36	15	84	0.24	0.23	5.6	—
0.20	67	33	0.55	0.59	9.1	—
0.48	67	33	0.47	0.51	3.3	—
0.57	67	32	0.50	0.43	2.9	—
0.62	67	32	0.59	0.57	3.0	—
0.75	67	32	1.08	0.87	4.6	—
0.61	93	6	0.76	0.64	8.7	—
6.2	—	32	0.45	—	8.5	—
4.7	4.6	88	1.98	0.25	3.6	0.23
6.1	15	79	3.55	0.69	4.6	0.21
6.2	25	69	3.70	0.95	4.1	0.13
6.6	33	60	4.33	1.30	3.9	0.15
6.2	50	44	4.50	1.74	3.2	0.09
4.1	67	29	4.00	2.97	2.8	0.12

Glänzend sind die „Konstanten“ gewiss nicht; aber bei denen für die Ozonzersetzung ist trotz aller Schwankungen kein Gang, und die  $k_{10}$  sind zuerst bei grossem Verhältnis  $O_3:H_2$  konstant, um dann sym-

bath mit diesem abzufallen, wie es ihre Ableitung aus der nur annähernd realisierten Bedingung  $k_9 O$  gross gegen  $k_{10} H_2$  verlangt.

Natürlich sind nun bei den kleinern Sauerstoffgehalten die Lichtausbeuten auch günstiger geworden:  $dO_3$  geht aufs Zehnfache gegenüber dem Gas ohne Wasserstoffbeimischung, und die Ausbeute damit auf 1000 Molekeln für 1  $h\nu$ . Jedenfalls liefert diese Untersuchung einen sichern Beweis dafür, dass die Ozonzersetzung ebenfalls eine sekundäre Lichtreaktion ist mit der charakteristischen Sauerstoffhemmung, und was der Wasserstoff als Verdünnungsmittel an Komplikationen hereinbringt, wird durch die interessanten Resultate dieser Reaktion mit Nebenreaktion reichlich aufgewogen.

Diesen Ergebnissen gegenüber will es nun nicht viel besagen, dass die Messungen von Fr. von Bahr mit denen von Regener und von Weigert wenig harmonieren: sie untersucht den Vorgang bei wesentlich geringern Ozonkonzentrationen, indem sie als Mass für das vorhandene Ozon die Absorption der Strahlung um  $0.257 \mu$  benutzt, die von 80 bis etwa 3% heruntergeht. Dabei ist die Reaktion ziemlich genau — in manchen Reihen ganz exakt — eine der ersten Ordnung; aber daneben tritt eine hemmende Wirkung zugesetzter Gase auf, welche die Konstante stark heruntersetzen zwischen Gesamtdrucken von 15 bis etwa 150 mm, darüber hinaus nicht mehr, und dies unabhängig davon, ob das zugesetzte Gas Sauerstoff, Luft oder Kohlendioxyd ist.

Diese Ergebnisse sind sehr schwer verständlich, und zwar ohne jede Beziehung zu irgend einer Theorie, und machen es wahrscheinlich, dass in der Messung der Absorption oder mindestens in ihrer Verwendung für die Analyse ein Fehler vorgekommen ist. Die Vermutung gewinnt durch die Tatsache, dass die Absorption bei den Messungen, die ihren Zusammenhang mit der Konzentration feststellen sollten, durchaus nicht dem Beerschen Gesetz folgt — der Koeffizient  $\alpha$  steigt von 149 auf 227 —, während anderseits Krüger<sup>1)</sup> nach der gleichen Methode volle Übereinstimmung der Absorption mit jenem Gesetz beobachtete.

Die Aufklärung dieser Schwierigkeiten mag also der Zukunft vorbehalten bleiben. Jedenfalls können wir durch die andern Untersuchungen die Ozonzersetzung als hinlänglich erforscht ansehen, um sie mit Sicherheit unsern sekundären Lichtreaktionen zuzurechnen.

Das Bild, das sie liefert, ist also völlig verschieden von dem der durch Chlor bewirkten Ozonzersetzung, die oben als Beispiel 10 der primären Reaktionen fungierte. Und dieser völlig verschiedene Verlauf

<sup>1)</sup> Nernst-Festschrift. Halle 1912. S. 248.



beider Vorgänge schliesst meiner Ansicht nach die Möglichkeit aus, auch bei jenem Vorgang an eine Wirkung abgespaltener Elektronen zu denken. Allerdings bleibt dann die Frage noch offen, warum nicht auch in jenem Falle neben der primären Reaktion des Chlors die sekundäre der Elektronen sich ebenso bemerkbar macht wie hier. Doch dürfte die Antwort darauf sich ohne weiteres aus den Elektronaffinitäten der drei Stoffe ergeben. Wenn schon das Ozon hier bei Gegenwart von Sauerstoff nur einen mässigen Bruchteil der Elektronen erhält, so ist ohne weiteres klar, dass der bei Gegenwart von Chlor praktisch Null wird, und die sekundäre Ozonzersetzung dort nicht bemerkbar ist.

Über verschiedene weitere, den sekundären zuzurechnende Reaktionen wird in den letzten Heften der Comptes rendus berichtet, wie ja überhaupt die Produktion an photochemischen Untersuchungen bei unsern französischen Nachbarn zurzeit eine sehr erhebliche ist.

3. Von einigen wird nur mitgeteilt, dass die Lichtausbeute grösser ist als nach der Äquivalenz von Quantum und Molekel zu erwarten sei, z. B. von der Hydrolyse des Acetons<sup>1)</sup>, die auf ein Quantum etwa 200 Molekeln umsetzt, und auch für den Vorgang des Sehens auf der Netzhaut wird — ebenda — ein ähnliches Verhältnis abgeleitet.

4. Auch die Zersetzung der Oxalsäure bei Gegenwart von Uranyl-nitrat<sup>2)</sup> ist von grosser Lichtempfindlichkeit: ein Quantum liefert 500 Molekeln. Dies Verhältnis bleibt konstant bei wechselnden Konzentrationen: zwischen  $\frac{1}{1000}$ - und  $\frac{1}{100000}$ -norm. Lösung ändert sich die umgesetzte Menge streng proportional der Menge des absorbierten Lichts. Das würde nicht passen zur Annahme eines sekundären Prozesses, der nach:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{J_{\text{absorbiert}} \cdot [C_2H_2O_4]}{O_3}$$

in diesem Falle verlaufen müsste. Aber diese Proportionalität kommt auch nur in den erwähnten Versuchen zum Ausdruck. Ausser ihnen teilt der Verfasser noch eine Versuchsreihe mit, die mit  $\frac{1}{1000}$ -norm. Lösung von Uranyl-nitrat + Oxalsäure beginnend, bis zu Ende abläuft. Er bezeichnet sie als Reaktion erster Ordnung — was jenen erst-erwähnten Versuchen schon widersprechen würde, da die Absorption im Anfang 5·2 von 6·5 des auffallenden Lichts verbraucht, und zum Schluss nur noch etwa 3·0. Aber die mitgeteilten Konstanten der ersten Ordnung stimmen auch nicht gut, und von Punkt zu Punkt berechnet ( $k_1$  der unten gegebenen Zusammenstellung) schon gar nicht. Ebenso-

<sup>1)</sup> V. Henri und Wurmser, Compt. rend. 156, 1012 (1913).

<sup>2)</sup> Boll, Compt. rend. 156, 1891 (1913).

wenig ist die Proportionalität zwischen Umsatz und absorbiertem Licht hier vorhanden — die absorbierte Lichtmenge lässt sich aus den erst-erwähnten Versuchen und besondern Messungen über die Additivität der Absorption von Uranylsalz und Säure berechnen, unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das Uranylsalz nicht verbraucht wird — und auch nicht genau, wenn auch noch am ehesten gilt die von unserer Theorie verlangte Beziehung.

Das zeigt folgende Zusammenstellung:

$t$	$a-x$	$0.43k_1$	$\Delta x$	$J_{\text{abs.}}$	$\frac{\Delta x}{J_{\text{abs.}}}$	$\frac{0.43 \cdot \Delta x}{J_{\text{abs.}} \cdot [C_2 H_2 O_4]}$
0	374					
2	224	0.111	150	4.50	33.3	0.025
4	142	0.098	80	4.18	19.1	0.023
6	107	0.062	35	4.03	8.7	0.019
8	78	0.069	29	3.90	7.4	0.018
8	78	0.057	18	3.81	7.5	0.015
10	60	0.053	13	3.74	3.5	0.014
12	47	0.058	9	3.70	2.4	0.016
14	36	0.063	9	3.65	2.5	0.017
16	27	0.055	6	3.55	1.7	0.015
18	21	0.059	5	3.50	1.4	0.016
20	16					

Am wenigsten gilt die Proportionalität zwischen Umsatz und absorbiertem Menge, die bei den andern Versuchen im gleichen Konzentrationsintervall für die Oxalsäure (30:1), aber mit gleichzeitiger Änderung des Uranylsalzes im selben Verhältnis ganz konstante Werte gegeben hatte. Der Widerspruch zwischen den Versuchsergebnissen selbst ist demnach sicherlich grösser als der gegen unsere Theorie — und alle Widersprüche liegen ohne Zweifel begründet im Sauerstoffgehalt der Lösungen, auf den nicht Rücksicht genommen worden ist, und der bei einem oxydablen Stoff nicht konstant ist.

5. Die Hydrolyse der Platinchlorwasserstoffsäuren ist, ebenfalls ganz kürzlich, von Boll und Job<sup>1)</sup> untersucht worden. Die Säuren  $H_2PtCl_6$ ,  $H_2PtCl_5(OH)$ ,  $H_2PtCl_4(OH)_2$  und  $H_2PtCl_2(OH)_4$  nehmen bei ultravioletter Bestrahlung in wässriger Lösung Wasser auf, und die Zunahme der Leitfähigkeit infolge der abgespaltenen Salzsäure gibt ein sehr bequemes und sehr genaues Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Reaktion ist bei dünner Schicht und schwacher Absorption von der zweiten Ordnung, bei merklicher Absorption proportional der absorbierten Energie und der Konzentration der Säuren, wie in ausser-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 154, 881 (1912); 155, 826 (1912); 156, 138, 691 (1913).

ordentlich exakten Versuchen nachgewiesen wurde; der Verfasser findet darin eine Analogie zu dem Verlauf rein chemischer Reaktionen, betrachtet sie als eine bimolekulare und schliesst aus der Beteiligung zweier Molekeln am Umsatz auf das entstehende Produkt — eine Verbindung  $H_2Pt(OH)_5Cl$ .  $H_2Pt(OH)_6$  — ein Schluss, der in der absoluten Menge der gebildeten Salzsäure eine Bestätigung findet.

Nach unsern Darlegungen hat der schliesslich entstehende Stoff mit dem Gesetz der photochemischen Reaktion gar nichts zu tun; die Übereinstimmung zwischen dem nach der gewöhnlichen Kinetik zu erwartenden Reaktionsverlauf und dem beobachteten ist durchaus zufällig. Im vorliegenden Falle hätten wir wiederum ein vollkommenes Analogon zu unsern Beobachtungen am Chlorwasserstoff; Abspaltung eines Elektrons aus einer Molekel der Säure, Aktivierung einer andern durch Aufnahme desselben, und praktisch momentane Reaktion der aktivierten Molekel mit Wasser oder mit einer dritten Molekel der Säure zur Bildung des Endprodukts. Allerdings sind in diesem Falle die Beobachtungen nicht derart, dass sie zu dieser Auffassung zwingen. Man könnte auch primäre Reaktion annehmen; aber man müsste sich dann vorstellen, dass die des Elektrons beraubten Molekeln der Platinchlorwasserstoffsäure durchaus nicht praktisch momentan mit je einer zweiten und mit Wasser in Reaktion treten, sondern dass sie im Gegenteil zum grössten Teil die gewöhnliche Form regenerieren, und nur ein kleiner Teil der gewünschten Umsetzung anheimfällt, weil nur so die Abhängigkeit von der absorbierten Lichtmenge und von der Konzentration der Säure herauskommt.

Damit würde dann diese Reaktion völlig allein stehen: bei allen andern reagiert die des Elektrons beraubte Molekel praktisch momentan. Immerhin wäre das kein Ding der Unmöglichkeit, und eine Entscheidung ist so nicht möglich. Dagegen ist sie zu erbringen durch die Messung der pro Molekel umgesetzten Substanz absorbierten Energie. Bei primärer Reaktion müssten hier, infolge weitgehender nutzloser Vergeudung der absorbierten Energie, viele Quanten nötig sein für eine Molekel, bei sekundärer im Gegenteil viele Molekeln umgesetzt werden für  $1 h\nu$ .

Nun hat mir Herr Boll auf eine Anfrage freundlichst mitgeteilt, dass in  $1/10000$ -norm. Lösung auf ein Mol Substanz 63000 kal Energie absorbiert werden (nach direkter Messung mit der Rubensschen Thermosäule). Diese Zahl entspricht nun  $3 \cdot 10^{23} h\nu$  auf  $7 \cdot 10^{23}$  Molekeln, also jedenfalls nicht einer grossen Anzahl Quanten auf eine Molekel, aber anderseits auch nicht dem umgekehrten Verhältnis. Primäre Reak-

tion (bei gleichzeitiger Abhängigkeit von Absorption und Konzentration) scheint mir danach ausgeschlossen. Sekundäre nicht; denn erstens gilt ja dies Verhältnis nur für die  $\frac{1}{10000}$ -norm. Lösung: in  $\frac{1}{1}$ -norm. Lösung würde 1 *h*ν 20000 Molekeln umsetzen, also alles läge wie beim Chlorwasserstoff. Und ausserdem ist es höchst wahrscheinlich, dass auch hier der Sauerstoff hemmt und die photochemische Ausbeute herabsetzt. Dafür liegen zwar keine Indizien vor in den Beobachtungen, aber diese sind ja alle an der Luft in offenen Gefässen ausgeführt und daher bei gleicher Konzentration des Sauerstoffs. Versuche im Vakuum oder in einer Wasserstoffatmosphäre dürften die nötigen Entscheidungen bringen.

6. Einen höchst ungewöhnlichen Reaktionsverlauf zeigt die **Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds**, über das ebenfalls einige ganz neue Beobachtungen von französischen Forschern mitgeteilt sind. Tian<sup>1)</sup> hat vor einiger Zeit darüber berichtet, dass ihre Geschwindigkeit in verdünnten Lösungen dem Gesetz der ersten Ordnung folgt, in grössern Konzentrationen zurückbleibend wegen erheblicherer Absorption — absolute Zahlen waren nicht gegeben —, und so hatte ich geschlossen, dass der Umsatz bedingt sei durch die Menge absorbierten Lichts, und sie den primären Prozessen eingereicht.

Nun aber teilten V. Henri und Wurmser<sup>2)</sup> kürzlich mit, dass die aufgenommene Energie nur so schwach sei, dass auf ein absorbiertes Quantum etwas über hundert zersetzte Molekeln kommen; demnach kann der Prozess kein primärer sein, und in der Tat liefern ganz jüngst<sup>3)</sup> erschienene neue Beobachtungen von Tian einen Reaktionsverlauf, der durchaus unsern sekundären Prozessen entspricht, und dem man ohne diese Theorie wohl völlig ratlos gegenüberstehen würde.

Der Verfasser gibt folgende Tabelle einer Versuchsreihe:

$C = \frac{\text{mg } H_2O_2}{\text{qcm}}$	42.4	5.8	0.976	0.195	0.0625	0.0216
$\Delta x = \frac{\text{mg } H_2O_2}{\text{qcm} \times \text{Stunden}}$	3.69	0.887	0.254	0.076	0.0258	0.00852
Absorbierte Energie, zufällige Einheiten	119	68	39	16	7	3

Es erscheint fast unmöglich, darin eine Beziehung zu finden zwischen Umsatz, Konzentration, absorbiertes Energie. Nach unsern Darlegungen muss die Geschwindigkeit bedingt sein durch das absorbierte

<sup>1)</sup> Compt. rend. 151, 1040 (1910).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 156, 1012 (1913).

<sup>3)</sup> Compt. rend. 156, 1879 (1913).

Licht, das die Elektronen liefert, durch das Hydroperoxd, das sie aufnimmt, und durch den Sauerstoff, der ihm hierin Konkurrenz macht:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k \frac{J_{\text{abs.}} [H_2O_2]}{[O_2]}$$

Nun entwickelt aber die Reaktion Sauerstoff, also hemmt sich autokatalytisch. Für den Sauerstoffgehalt der Lösung kann man versuchsweise ansetzen, dass er dem zeitlichen Mittelwert zwischen 0 und dem insgesamt entwickelten entspricht — und dafür können wir annähernd die Hälfte des letztern, also  $\frac{1}{2} \cdot \Delta x$  einsetzen. Dann kommt heraus:

$$\Delta x = \frac{k \cdot J_{\text{abs.}} [H_2O_2]}{\frac{1}{2} \Delta x},$$

und wir müssen erwarten, dass die Konstanten, die man damit berechnet, bei den kleinen Konzentrationen etwas zu klein sein werden, weil neben dem entwickelten Sauerstoff solcher der Luft vorhanden sein wird, bei den grossen etwas zu gross, weil ein Teil desselben entwichen sein dürfte. Die Werte für  $k$  sind:

0.00137    0.00099    0.00169    0.00093    0.00073    0.00073

genau wie zu erwarten war: der gewiss nicht alltägliche Fall, dass nicht die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern ihr Quadrat dem absorbierten Licht und der Konzentration des reagierenden Stoffs proportional ist, findet so seine Aufklärung.

Sicherlich sollte man diese Zahlen nicht als definitive Erledigung des Problems ansehen; aber für unsere Klassifikation genügen sie ohne jeden Zweifel.

7. Einen womöglich noch eigenartigern Reaktionsverlauf zeigt die von Weigert<sup>1)</sup> auch erst kürzlich untersuchte **Oxydation des Chinins durch Sauerstoff**. Hier ist die Geschwindigkeit glatt auf umgekehrt proportional der Konzentration des einen Reaktionsteilnehmers, des Sauerstoffs, und direkt proportional mit der des Chinins. Die zahlenmässigen Unterlagen hierfür finden sich in Weigerts Abhandlung, und zwar liefert seine Tabelle 2 für das Produkt der Geschwindigkeit  $dv/dt$  und der Sauerstoffkonzentration:

% O <sub>2</sub>	0.62	1.08	1.17	1.81	2.1	3.15	5.3	21	42.2	64	96	100
[O <sub>2</sub> ]. $dv/dt$	4.2	4.8	4.8	6.3	3.7	5.7	6.4	21	26	28	25	23

Die Gemische bis 5.3% Sauerstoff geben ein innerhalb der Versuchsfehler konstantes Produkt, die spätern ein zweites solches. Der Bruch zwischen 5.3 und 21% ist sicherlich durch einen besondern nicht erwähnten Umstand bedingt.

<sup>1)</sup> Nernst-Festschrift, Halle 1912, S. 464.

Die Abhängigkeit von der Chininkonzentration geben drei — miteinander nicht vergleichbare — Reihen der Tabelle 6:

[Chinin]	$\frac{dv/dt}{[\text{Chinin}]}$	[Chinin]	$\frac{dv/dt}{[\text{Chinin}]}$	[Chinin]	$\frac{dv/dt}{[\text{Chinin}]}$
0·2	1·0	0·1	0·023	0·1	0·056
0·1	1·47	0·05	0·025	0·025	0·040
0·05	0·74	0·025	0·021	0·0125	0·038

Die Gleichung der Reaktion ist daher:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{[\text{Chinin}]}{[O_2]},$$

natürlich mit der Beschränkung, dass sie bei der Sauerstoffkonzentration 0 nicht mehr gelten kann.

Die Absorption des Lichts ist zweifellos vollständig, denn die lebhaft geschüttelten Lösungen sind voller Gasblasen und daher ist der Weg der Strahlen infolge der Reflexionen sehr lang; der absorbierende Faktor ist nachgewiesenermaßen das Chinin. Für geringe Schichtdicke und homogenes Lichtfeld erhalten wir daher:

$$\frac{dx}{dt} = k J_0 \frac{[\text{Chinin}]^2}{[O_2]}.$$

Das ist dieselbe Gleichung wie die des Chlorknallgases, aber die Lichtausbeute ist dabei eine ganz ausserordentlich viel geringere:

Wenn von den 462 Watt der Lampe 0·2 Licht, davon 0·2 von den Wellenlängen 0·360 bis 0·405  $\mu$  sind, die völlig absorbiert werden, und wenn von der Lampenstrahlung  $\frac{1}{20}$  in das Reaktionsgefäß gelangt, so ergibt das eine Lichtabsorption von:

$$\frac{462 \cdot 0 \cdot 2 \cdot 0 \cdot 2 \cdot 0 \cdot 24 \cdot 42 \cdot 10^6}{207 \cdot 10^{-12}} = 1 \cdot 4 \cdot 10^{18} \text{ } h\nu \text{ pro Sekunde.}$$

Dem steht gegenüber eine Sauerstoffaufnahme von im günstigsten Falle 0·8 ccm in einer Stunde, d. h. von  $\frac{0 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 10^{23}}{3600 \cdot 22000} = 7 \cdot 10^{15}$  Molekeln pro Sekunde. Rund 200 Lichtquanta sind also nötig, um eine Molekel Sauerstoff umzusetzen.

Die Geschwindigkeitsgleichung sowohl wie diese geringe Ausbeute werden verständlich durch unsere Theorie: gewisse Chininmolekeln werden durch das absorbierte Licht zur Abgabe von Elektronen veranlasst, diese werden zum überwiegenden Teil vom Sauerstoff aufgenommen, nur ein kleiner Teil geht an andere Chininmolekeln und aktiviert diese. Dabei ergaben die Beobachtungen noch eine ganze Anzahl einzelner Tatsachen, die hiermit im Einklang stehen.

Zunächst ist hier erkennbar, was aus den elektronbeladenen Sauerstoffmolekeln wird; sie sind natürlich genau so aktiviert wie die entsprechenden Chininmolekeln und zu Umsetzungen imstande, die der gewöhnliche Sauerstoff nicht zeigt. In dem Zustande bilden sie Hydroperoxyd (und vielleicht noch einen zweiten, nicht näher charakterisierten hochoxydierten Stoff), und zwar umso mehr, je höher die Sauerstoffkonzentrationen sind. Dieses lässt sich nach Schluss des Versuchs im Lösungswasser nachweisen, natürlich nur soweit es der ja unter dem Einfluss des gleichen Lichts, aber auch schon ohne diesen stattfindender Zersetzung entgangen ist.

Weiter ist beobachtet worden, dass die Fluoreszenz und die Reaktion nicht miteinander parallel gehen; die erstere ist um so intensiver, je saurer die Lösung ist, die letztere verhält sich umgekehrt und ist praktisch gleich Null schon in 0·1-norm. Schwefelsäure. Nun ist Fluoreszenz nach der heutigen Auffassung bedingt durch eine vorherige Abspaltung des Elektrons, und damit wird diese Beobachtung völlig konform unserer Vorstellung und wohl nur durch diese verständlich: gewisse Chininmolekeln — etwa der undissociierte Anteil des Sulfats — spalten Elektronen ab, andere — etwa die Chininionen oder die der hydrolytisch gebildeten freien Base — nehmen sie auf und werden dadurch reaktionsfähig.

Vielleicht liegt übrigens in der Fluoreszenz ein Teil des Grundes der geringen Ausbeute dieser Reaktion: unter Fluoreszenzerregung vereinigen sich die abgespaltenen Elektronen grösstenteils mit positiven Resten und werden dadurch ihrer Wirkung auf neutrale Molekeln entzogen. Immerhin braucht sie durchaus nicht so zu wirken: die mit Fluoreszenz verbundene Neutralisation könnte ganz gut erst eintreten, nachdem das Elektron eine Unzahl Molekeln aktiviert hat, und brauchte dann auch gar nicht zwischen ihm und dem positiven Rest der Molekel stattfinden, der es ursprünglich entstammte, sondern könnte ebenso gut mit irgend einem andern positiv geladenen Teil ausgeführt werden, wie letzteres jedenfalls bei der Chininoxydation durch Chromsäure eintritt. Nötig ist jedenfalls dieser Hilfsgrund für die schlechte Lichtausbeute hier nicht, in der geringen Elektronaffinität des Chinins gegenüber der des Sauerstoffs findet sie eine hinlängliche Erklärung.

Allerdings nur unter zwei Voraussetzungen: erstens, dass nicht auch der aktivierte Sauerstoff auf gewöhnliches Chinin wirken kann, und zweitens, dass nicht das Chinin einer primären Reaktion mit Sauerstoff unterliegt, die auf ein Quantum je eine Molekel liefern müsste.

Dass die erste Voraussetzung erfüllt ist, dafür liegt ja in dem

experimentellen Nachweis der Beständigkeit des aktivierten Sauerstoffs, bzw. seiner Produkte neben dem Chinin ein direkter Beweis vor — einen zweiten ergeben Beobachtungen, die bei der Oxydation des Jodwasserstoffs durch Sauerstoff gemacht sind, siehe S. 371. Für das Erfülltsein der zweiten können wir einen Beleg sehen in der Tatsache, dass bei der primären Reaktion des positiven Rests der Chininmolekel mit Chromsäure (S. 342) auch bei kleinen Chromsäurekonzentrationen keine Andeutungen einer Vereinigung desselben mit Sauerstoff auftreten: er hat eben keine Tendenz zu dieser Reaktion, oder eine geringe Geschwindigkeit bei ihr, und regeneriert leichter oder schneller mit seinem Elektron die ursprüngliche Chininmolekel.

Und dass schliesslich die hier besprochene sekundäre Reaktion des Chinins mit Sauerstoff bei den Untersuchungen der Chininoxydation mit Chromsäure niemals in Frage kam: sie verschwindet schon bei 0·1-norm. Schwefelsäure praktisch vollständig, und jene Untersuchungen sind in 5·6-norm. Säure ausgeführt worden.

8. Die Reaktionsgleichung die hier für die Chininoxydation galt, beobachtete Weigert in der gleichen Abhandlung auch für die **Oxydation einiger Farbstoffe**, wenigstens soweit die umgekehrte Proportionalität mit der Sauerstoffkonzentration in Frage kommt. Für Fluoreszein-Ammonium berechnet sich aus seinen Daten  $[O_2] \cdot dv/dt$  zu 0·87, 0·67, 0·83, für Erythrosin zu 0·54, 0·21, 0·37 jeweils für die Sauerstoffkonzentration  $[O_2] = 1·5, 21$  und  $96\%$ . Auch die Lichtausbeute ist eine ganz ähnliche, und so werden wir hier volle Analoga zu der Chininoxydation vermuten dürfen und auch diese Reaktionen den sekundären Prozessen zurechnen<sup>1)</sup>. Bei dem gleichzeitig untersuchten Ferrocyanalkalium dürfte sich ein anderer Prozess überlagern [vgl. Kistiakowskis<sup>2)</sup> Beobachtungen über die Bildung eines beständigen heterogenen Katalysators aus Ferrocyanalkalium und Hydroperoxyd im Licht], so dass die Beziehung wohl qualitativ, aber nicht mehr quantitativ bestehen bleibt.

Bei all den besprochenen sekundären Reaktionen zeigt sich eine starke Hemmung durch Sauerstoff, und diese Hemmung muss ein ganz allgemeines Charakteristikum derartiger Prozesse sein, wenn allen wirk-

<sup>1)</sup> Dem entsprechen allerdings nur teilweise die Beobachtungen, die Lasareff [Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 657 (1912); Ann. d. Phys. [4] 24, 661 (1907)] über das Ausbleichen von Farbstoffen in dünnen Häutchen von Kollodium und von Gelatine gemacht hat. Es scheint sich hier dem Prozess der Oxydation durch Sauerstoffaufnahme ein zweiter, vielleicht durch intramolekulare Zersetzung, zu überlagern. Seine Messungen ergaben nach Winther [Zeitschr. f. wiss. Photochemie und Photophysik 11, 92 (1911)] eine Ausbeute von  $\frac{1}{500}$  Molekel auf  $1\frac{1}{2}h\nu$ .

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 431 (1900).



lich derselbe Vorgang zugrunde liegt, als den wir die Aktivierung der reaktionsträgen Molekeln durch das Elektron ansehen. Davon ist nur eine Ausnahme denkbar, wenn nämlich der aktivierte Stoff selbst der Sauerstoff ist, da er sich natürlich nicht selbst in der Aufnahme der Elektronen Konkurrenz machen kann.

Das ist der Fall bei der Oxydation von Jodwasserstoff in wässriger Lösung (auch im Gaszustande müsste es so sein) und wahrscheinlich bei der des Jodoforms, die beide von Plotnikow<sup>1)</sup> untersucht worden sind.

9. Die Oxydation des Jodwasserstoffs verläuft — in Lösungen von Jodkalium, Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoff — nach:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = kJ_0 [O_2] \cdot [KJ]^{2/3} \cdot [HCl]^{4/5}.$$

Die Exponenten  $\frac{2}{3}$  und  $\frac{4}{5}$  gelten nur annähernd, ihre Bedeutung ist sicherlich im wesentlichen die, dass  $[KJ]^{2/3} \cdot [HCl]^{4/5} = [J']$ , dem Jodion, ist, was sich ja leider rechnerisch nicht sicher kontrollieren lässt.

Die Absorption im System ist praktisch gleich Null, das Lichtfeld also homogen, und dann würde die Gleichung nach unserer Theorie bedeuten, dass das Jodion Licht absorbiert, und die dabei frei werdenden Elektronen alle vom Sauerstoff aufgenommen werden und diesen aktivieren. Aber dann müsste eine sehr kleine Lichtmenge zur Umsetzung unendlicher Stoffmengen genügen, und das ist natürlich nicht der Fall, wenn auch die Lichtausbeute eine sehr gute ist.

Für deren Berechnung benutzen wir den Versuch 54 Seite 231. Die Lampe brennt mit 170 Watt, davon  $\frac{1}{5}$  Licht, davon 0.07 der wirksamen blauen Farbe, davon treffen auf 10 cm Länge des Gefässes  $\frac{3}{150} \cdot \frac{10}{400}$  und davon mögen  $\frac{1}{1000}$  absorbiert werden. Das sind:

$$\frac{170 \cdot 0.2 \cdot 0.07 \cdot 3 \cdot 10 \cdot 0.24 \cdot 42 \cdot 10^6}{150 \cdot 40 \cdot 1000 \cdot 5 \cdot 10^{-12}} = 2.5 \cdot 10^{13} \text{ } h\nu \text{ pro Sekunde.}$$

Diese lassen in der gleichen Zeit:

$$\frac{55 \cdot 5 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 10^{-4} \cdot 10 \cdot 1 \cdot 5^2 \cdot \pi \cdot 7 \cdot 10^{23}}{1000 \cdot 60} \cdot \frac{O}{2} = 4 \cdot 10^{19} \text{ Molekeln } O_2$$

verschwinden, so dass ein Quantum etwa  $10^6$ , aber längst keine unendliche Menge umgesetzter Molekeln liefert.

Wenn kein Verlust an Elektronen einträte, so wäre eine unvollkommene Ausnutzung derselben dadurch möglich, dass die aktivierten Sauerstoffmolekeln zum grossen Teil gewöhnlichen Sauerstoff regene-

<sup>1)</sup> *HJ*: Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 214 (1907); *CHJ*<sub>2</sub>: ebenda 75, 337 und 385 (1910).

rierten, entsprechend den Ausführungen auf S. 350 und der Gleichung (2). Das würde im vorliegenden Falle die Geschwindigkeit liefern:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{k_s}{k_r} \cdot J_0 \cdot [J']^2,$$

und die stimmt nicht zu den Messungen. Demnach muss auch hier irgend ein Stoff vorhanden sein, der den Sauerstoffmolekeln Konkurrenz macht in der Aufnahme der Elektronen, der viel schwächer hierin wirkt als dieser, und der in konstanter Konzentration vorhanden ist, wenigstens innerhalb jeder Versuchsreihe, und von einer zur andern nur wenig ändernd.

Stoffe sind natürlich genug da, die diesen Anforderungen genügen würden, insbesondere das Lösungswasser. Aber irgend welche bestimmten experimentellen Indizien für dessen Wirkung liegen nicht vor, und es ist hier zweifellos eine Lücke vorhanden, deren Ausfüllung weiteren Versuchen vorbehalten bleiben muss.

Hierzu kommt aber im vorliegenden Falle noch eine in den mitgeteilten Versuchen liegende Schwierigkeit, die mit der speziellen Theorie des Vorgangs nichts zu tun hat. Erwiesenermassen ist das blaue Licht überwiegend wirksam. Blau wird aber zweifellos vom entstehenden Jod, bzw. dem braunen Trijodion stark absorbiert. Für alkoholische, ebenfalls braune Jodlösungen hat Wäntig<sup>1)</sup> die Absorption gemessen, und Plotnikow<sup>2)</sup> hat die Messungen wiederholt, leider ohne sie auf  $KJ_3$  auszudehnen. Überträgt man die dort beobachteten Zahlen auf dieses System, so schwächen die auftretenden Jodkonzentrationen das Licht schon sehr erheblich, auf Bruchteile von der Grössenordnung bis  $\frac{1}{10}$ . Damit muss die Lichtstärke im System sinken, aber von einem Einfluss des Jods ist nicht das Leiseste zu bemerken, weder in den einzelnen Reihen, wo seine Konzentration ansteigt, noch bei besondern Versuchen, wo von vornherein bescheidene Mengen Jod zugesetzt sind. Da könnte man in beiden Fällen noch an irgend welche bisher nicht beachteten Einflüsse denken, welche diese Lichtschwächung kompensierten; aber auch diese Möglichkeit ist ausgeschlossen bei Versuchen, in welchen ein Lichtfilter, mit der Versuchslösung gefüllt, die Reaktion unbeeinflusst liess, obwohl doch in ihm natürlich auch die Reaktion eintreten müsste und daher eine Schwächung des in das Reaktionsgefäss gelangenden Lichts, während hinter Filtern von Seidenpapier und bei geänderter Lampenentfernung die Geschwindigkeit durchaus proportional der auf-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 513 (1909).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 397 (1910).

fallenden Lichtstärke war, und während andererseits andere Blauabsorbierende Stoffe die Geschwindigkeit merklich heruntersetzen.

So liegen also bei dieser Reaktion zweifellos noch Unsicherheiten vor, die zum Teil in der Anwendung unserer Theorie auf die Versuchsergebnisse, zum Teil aber auch in diesen selbst begründet sind, und deren Aufklärung nur neue Messungen erbringen können.

Aber auch so glaube ich, als sicher ansehen zu können, dass die Jodwasserstoffoxydation in dem vorgeschlagenen Sinne zu deuten ist, dass bei ihr die aus dem Jodion — oder vielleicht aus dem undissoziierten Jodwasserstoff — freigemachten Elektronen den Sauerstoff aktivieren, und dass damit die Reaktion im Prinzip auf die gleichen Vorgänge zurückgeführt werden kann, wie die bisher besprochenen. Und wenn die Annahme zuerst wohl recht gezwungen erscheinen mag, dass hier aktivierte Sauerstoffmolekeln auf gewöhnlichen Jodwasserstoff reagieren, beim Chinin aktivierte Chininmolekeln auf gewöhnlichen Sauerstoff, so ist sie andererseits nichts weiter als der Ausdruck zweier experimenteller Tatsachen: dem Chinin gegenüber ist der aktivierte Sauerstoff nicht reaktiv, wie oben gezeigt wurde, und der vom Chinin aktivierte Sauerstoff oxydiert den Jodwasserstoff: ein Zusatz von Chinin beschleunigt die Jodwasserstoffoxydation, und zwar in einem Umfange, der an die Grössenordnung des ursprünglichen Vorgangs heranreicht und damit auch vielen umgesetzten Molekeln auf ein vom Chinin absorbiertes Quantum entspricht.

10. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Oxydation von Jodoform, die in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht wurde. Der Vorgang ist sehr komplexer Natur, auch offenbar nicht der gleiche in den verschiedenen Medien, da er nicht nur mit sehr verschiedener Geschwindigkeit, sondern auch bald mit bald ohne Nachwirkung im Dunkeln auftritt. Die Sauerstoffkonzentration wurde durch lebhaftes Durchwirbeln der Lösungen mit reinem Sauerstoff konstant gehalten. Verschiedene Anfangskonzentrationen des Jodoforms geben dabei verschiedene Geschwindigkeiten, die mit steigender Konzentration zunehmen in voller Übereinstimmung mit der hier erheblichen Absorption des Lichts, so dass die Geschwindigkeiten einen Absorptionskoeffizienten berechnen lassen, der durchaus dem Beerschen Gesetz entspricht, wie man z. B. aus den Daten der Tabelle 50, S. 400, leicht ableiten kann.

Danach wäre von einer Reihe zur andern die Geschwindigkeit dem absorbierten Licht proportional und ausserdem, was allerdings nur gemutmasst werden kann, proportional der Sauerstoffkonzentration. Aber innerhalb jeder Reihe, also bei allmählichem Ersatz des Jodoforms durch

Jod ist die Geschwindigkeit konstant, und zwar ausgezeichnet konstant, obwohl die Lichtverhältnisse sich sehr stark ändern. Das kann hier berechnet werden, weil alle Absorptionskoeffizienten gemessen sind: es treten — z. B. in Alkohol — an Stelle von einem  $CHJ_3$  mit dem molaren Extinktionskoeffizienten  $10 \cdot 2$  drei  $J$  mit  $3 \cdot 700$ , einer enorm verstärkten Verdunklung des Reaktionsraums entsprechend.

Es liegt hier unverkennbar noch eine nicht klar gestellte Komplikation zugrunde, welche eine theoretische Deutung des ganzen Vorgangs vorläufig ausschliesst.

Wenn ich ihn trotzdem hier aufgeführt habe, so geschah das einmal, um eine Reaktion nicht zu unterdrücken, auf die ich ohne Erfolg die Theorie anzuwenden versucht habe, und andererseits, weil er nach der Lichtausbeute und nach deren Veränderlichkeit mit allerlei Neben Umständen höchstwahrscheinlich eine sekundäre Lichtreaktion darstellt. Wenn wir für die Energie der Lampe wieder  $170$  Watt annehmen, davon  $0 \cdot 2$  Licht, davon  $0 \cdot 07$  blau, davon  $\left(\frac{5}{2\pi 14}\right) \cdot \left(\frac{10}{40}\right)$  auf  $10$  cm Länge des Reaktionsrohrs auftreffend und darin völlig absorbiert, so werden in diesen  $10$  cm absorbiert:

$$\frac{170 \cdot 0 \cdot 2 \cdot 0 \cdot 07 \cdot 5 \cdot 10 \cdot 0 \cdot 24 \cdot 42 \cdot 10^6}{2\pi 14 \cdot 40 \cdot 5 \cdot 10^{-12}} = 7 \cdot 10^{16} h\nu \text{ pro Sekunde.}$$

Diese setzen im gleichen Raum in alkoholischer Lösung (Tabelle 50) bei vollständiger Absorption um:

$$\frac{5 \cdot 2 \cdot 5^2 \pi \cdot 10 \cdot 7 \cdot 10^{23}}{10^5 \cdot 1000 \cdot 60 \cdot 3} = 4 \cdot 10^{16} \text{ Molekeln } CHJ_3,$$

eine Zahl, die mit der der Quanten zufällig gleich ist, aber z. B. bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff auf das  $14$  fache steigt, und ausserdem jedesmal dieselben Werte behält, auch wenn mit dem Fortschritt der Reaktion die Konzentration des Jodoforms und damit die von ihm absorbierte Lichtmenge auf sehr kleine Beträge heruntergeht.

Auf zwei weitere, vielleicht den sekundären zuzurechnende Lichtreaktion, die Vorgänge  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  und  $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ , will ich, da sie zu den später noch kurz zu besprechenden photochemischen Gleichgewichten führen, erst bei diesen eingehen.

Bei all den vorstehend behandelten Umsetzungen waren die Verhältnisse insofern die gleichen wie beim Chlorknallgas, als die Ausnutzung der durch das Elektron aktivierten Molekeln eine gute war, als die Reaktion zwischen diesen und ihrem Partner, die zum Produkt des ganzen Vorgangs führte, sehr schnell sich vollzog, so dass nichts

von ihnen der nutzlosen Regeneration der gewöhnlichen Molekeln anheimfiel.

Dass dies kein notwendiger Bestandteil der Theorie sei, wurde schon beim Chlorknallgas dargelegt, und dort (S. 318) wurde auch schon die Gleichung (2) abgeleitet für den entgegengesetzten Fall, dass nämlich der grösste Teil der aktivierten Molekeln dem nutzlosen Vorgang anheimfällt, und nur ein kleiner Teil das Endprodukt liefert. Dieser Fall ist nun in der Literatur durch zwei Beispiele vertreten, die dem Chlorknallgas insofern sehr nahe stehen, als es sich um Chlorierungen und Bromierungen handelt, aber auch deswegen, weil hier die Folgerungen unserer Theorie sich wieder in klarster Weise bestätigt finden.

Diese beiden Vorgänge sind einerseits die Vereinigung von Chlor mit Kohlenoxyd und andererseits die Bromierung von Toluol und seinen Homologen und Substitutionsprodukten.

11. Die Bildung von Kohlenoxychlorid ist ausführlicher von Meyer Wildermann<sup>1)</sup> und von Chapman und Gee<sup>2)</sup> untersucht worden.

Sie ist viel weniger lichtempfindlich als die Chlorwasserstoffbildung, nur langsam vereinigen sich die Gase bei starker Bestrahlung. Wenn unsere Theorie auch nur in den Grundzügen richtig ist, so muss der ursprüngliche Vorgang bei beiden derselbe sein, und die geringere Geschwindigkeit bei gleicher Bestrahlung, d. h. die geringere Lichtausbeute kann dann nur ihren Grund haben in der langsamen Vereinigung von  $Cl_2^-$  mit  $CO$  (gegenüber der von  $Cl_2^-$  mit  $H_2$ ), in der schlechtern Ausnutzung des  $Cl_2^-$ , das nun hier grösstenteils gewöhnliches Chlor regeneriert.

Die Gleichung (2) S. 318 würde dann hier die Gestalt annehmen:

$$+ \frac{d[COCl_2]}{dt} = k_2 \frac{k_3}{k_7} \cdot \frac{k_5 J_0 [Cl_2]^2 [CO]}{k_4 [O_2] + k_5 [Cl_2]} + k_2 J_0 [Cl_2],$$

wo das letzte Glied, der primären Vereinigung der positiven Chloratome mit Kohlenoxyd entsprechend, natürlich erst bei sehr geringen Geschwindigkeiten der sekundären Reaktion bemerkbar werden würde.

Diese Gleichung gibt die theoretische Deutung für die merkwürdige Form der Sauerstoffhemmung, wie sie im vorliegenden Falle von Chapman und Gee gefunden wurde: die ersten Zusätze hemmen stark, die nächsten schwächer, und bei einer halben Atmosphäre Sauerstoff läuft die Reaktion kaum noch langsamer als bei  $\frac{1}{4}$  Atmosphäre. Die Ver-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 257 (1903) und Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **199 A**, 337 (1902). Leider finden sich in dem englischen Original auch nur die wenigen Versuchsreihen der deutschen Abhandlung.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. Lond. **99**, 1726 (1911).

fasser geben für die Beziehung zwischen Lichtempfindlichkeit  $S$  und Sauerstoffkonzentration als erste Annäherung die Gleichung:

$$S = A + \frac{B}{[O_2]},$$

wo  $A$  und  $B$  Konstanten sind. Das ist aber gar nichts anderes als die obige Gleichung, wenn in ihr  $J_0$ ,  $Cl_2$ ,  $CO$  konstant sind, wie es bei der Bestrahlung im Aktinometer der Fall ist. Und wenn die Verfasser daher zu dem Schluss gelangen: „that the sensitiveness of the mixture is independent of the partial pressure of the oxygen, when the value of the latter is large, would seem to indicate, that the effective energy is not homogenous in character, and that in the degradation of certain forms of it, which constitute a small fraction of the whole, the oxygen plays a less important part than the other substances present in the mixture,“ so können wir das nun erheblich klarer dahin ausdrücken, dass die Lichtwirkung auf zwei Wegen möglich ist, einem primären, bei dem die vom Licht affizierte Molekel selbst, bzw. ihr positiver Rest reagiert, unbeeinflusst durch irgend welche Störungen, und einem sekundären, bei dem das abgespaltene Elektron neue Molekeln aktiviert, woran es teilweise durch Sauerstoff gehindert wird.

Durch Änderung des Sauerstoffgehalts hat man es also hier in der Hand, die primäre oder sekundäre Reaktion in den Vordergrund treten zu lassen, ja nach den spärlichen von den Verfassern mitgeteilten Daten zur praktisch ausschliesslichen zu machen, und durch diese Änderungen ein völlig unabhängiges Kriterium für die Lichtausbeute in beiden Fällen zu erhalten. Eine Untersuchung der Reaktion unter diesem Gesichtspunkte erscheint äusserst lohnend, trotz der Schwierigkeiten, die der Ausschluss von Verunreinigungen gerade in diesem Falle zu bieten scheint. Auch die Chlorierung des Schwefeldioxyds sollte wertvolle Ergebnisse liefern — ich hoffe, beide bald in Angriff nehmen zu können.

Die Phosgenbildung ist nun aber auch noch in ihrem allmählichen Verlauf untersucht worden, von Meyer Wildermann, und zwar unter Bedingungen, die, von der nötigen grössern Lichtstärke abgesehen, den von uns beim Chlorknallgas benutzten sehr ähnlich waren, in Gefässen von etwa 36 mm Tiefe, in denen daher eine geringe Absorption des Lichts und deswegen eine bescheidene Zunahme der Lichtstärke mit dem Fortschreiten der Umsetzung stattfand<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Dass bei starker Absorption die „Ordnung“ einer Lichtreaktion um eins heruntergeht, ist bekanntlich schon 1901 von Gros [Zeitschr. f. physik. Chemie 37, 157] gezeigt worden. Es überrascht daher, wenn am vorliegenden Beispiel ein

Der Verfasser teilt leider nur zwei Versuche mit, die über grössere Konzentrationsintervalle durchgeführt sind, und auch diese beiden sind leider untereinander wegen undefinierten Sauerstoffgehalts nicht vergleichbar, so dass das zur Prüfung verwendbare Material sehr bescheiden ist. Er berechnet sie mit sehr gutem Anschluss an die Versuchsergebnisse nach der gewöhnlichen Gleichung der zweiten Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k [Cl_2] \cdot [CO],$$

in der sehr einfachen, aber heute wohl kaum noch diskutablen Annahme, dass das Licht nur die Geschwindigkeitskonstante der Dunkelreaktion erhöht, ohne sonst etwas zu ändern.

Nach den obigen Darlegungen müsste der Verlauf gegeben sein durch:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{k_3}{k_7} \cdot \frac{k_5 J_0 [Cl_2]^2 [CO]}{k_4 [O_2] + k_5 [Cl_2]} + k_2 J_0 [Cl_2].$$

Das ist eine Gleichung der dritten Ordnung mit zwei Korrekturen, die sie der von Meyer Wildermann ähnlichen machen: erstens dem additiven Glied der ersten Ordnung und zweitens dem Addenden  $k_5 [Cl_2]$  im Nenner. Bei viel Sauerstoff tritt der erstere hervor, indem der erste Ausdruck kleiner wird, bei wenig Sauerstoff wird  $k_5 [Cl_2]$  grösser gegen  $k_4 [O_2]$ , und der erste Ausdruck geht nahezu vollständig in die Gleichung der zweiten Ordnung über.

Danach wäre Meyer Wildermanns Gleichung ohne weiteres aus der unserigen abzuleiten — aber seine Messungen lassen sich auch ganz gut nach der dritten Ordnung berechnen. Die Konstanten zeigen eine kleine Tendenz zu steigen, aber diese ist nicht grösser als die unregelmässigen Schwankungen, die die einzelnen Werte oder einzelne Gruppen von solchen zeigen.

Schliesslich stimmt auch die Lichtausbeute vorzüglich zu dem Obigen. Aus den Beobachtungen von Chapman und Gee ist zu schliessen, dass sie nicht gar zu gross sein kann. Denn dann würde neben der sekundären Reaktion die primäre ebenso wenig erkennbar werden wie beim Chlorknallgas. Und in der Tat liegt sie in der Gegend von 100 Molekeln auf ein Quantum bei den Messungen von Meyer Wildermann, der sich nach Möglichkeit bemüht hat, reine Gase zu benutzen<sup>1)</sup>. Nehmen wir an, dass diese etwa  $0.2\%_{100}$  Sauerstoff = 0.15 mm auf diesem Gebiet mit ausgezeichnetem Erfolg arbeitender Forscher das Gegenteil erwarten zu müssen glaubt. [Chapman und Underhill, Journ. Chem. Soc. Lond. 103, 497 (1913)].

<sup>1)</sup> Die Schätzung ist recht unsicher; der Verfasser hat zwar mit der Rubens-

enthielten (das reinste Chlorknallgas von Burgess und Chapman enthielt, wie auch unser bestes, 0.1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Sauerstoff), so würde ein Anwachsen des Sauerstoffgehalts auf  $\frac{1}{4}$  Atmosphäre = 190 mm in der Tat nur mehr  $\frac{1}{10}$  Molekel auf  $1 h\nu$  ergeben<sup>1)</sup>, und  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre nur mehr  $\frac{1}{20}$ , so dass daneben die Primärreaktion in der Tat mit überwiegenden Beiträgen zur Geltung käme.

Demnach fügt sich die Phosgenbildung, soweit sie untersucht ist, vorzüglich in die Theorie und verspricht, bei weiterem Studium ausserordentlich wertvolles Material zu ihrer Prüfung zu liefern.

Auf die Beobachtungen, die über die Einwirkung des Lichts auf Phosgen bei 400 bis 500° in der Nähe seines Gleichgewichts gemacht sind, will ich weiter unten eingehen.

12. Der Phosgenbildung schliesst sich die **Bromierung von Toluol und seinen Homologen und Substitutionsprodukten an**, die von Bruner und Czernecki<sup>2)</sup> studiert wurde. Hier machte die starke und infolge zeitlicher Änderung ganz undefinierbare Sauerstoffhemmung reproduzierbare Messungen unmöglich, bis in bescheidenen Zusätzen von Jod ein Mittel gefunden wurde, den Sauerstoff zu beseitigen<sup>3)</sup> (durch Überführung in Jod-Sauerstoffverbindungen). Nun verläuft die Reaktion, die in Bromsubstitution in der Seitenkette besteht, nach:

$$\frac{dx}{dt} = kJ_0 [C_7H_8].$$

Dass die Bromkonzentration ohne Einfluss ist, liegt, wie von den Verfassern gezeigt wurde, an vollständiger Absorption auch schon bei mässigen Konzentrationen. Für nahezu homogenes Lichtfeld bei schwacher Absorption würde das also ergeben:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot J_0 [Br]_2 [C_7H_8].$$

schen Thermosäule die Gesamtstrahlung seiner Lampe gemessen, aber nicht absolut ausgewertet. Daher habe ich so gerechnet: die Strahlung der benutzten Acetylenlampe ist etwas weisser als die der Osramlampen; also von dem optisch gemessenen Licht liege etwa doppelt soviel im Blau wie bei dieser. Dann sind seine  $\frac{250}{64} \cdot 2$  so stark im Blau wie unsere 64 Kerzen Osramlampen, und das gibt, wenn  $\frac{1}{500}$  auf sein Gefäss fallen, gegen  $10^{14} h\nu$  absorbiert, für einen Umsatz von 0.4 mm in der Minute in 41.3 ccm oder für  $10^{16}$  Molekeln.

<sup>1)</sup> Allerdings nur annähernd, da das  $k_2 [Cl_2]$  hierbei nicht berücksichtigt ist.

<sup>2)</sup> Bull. Acad. Cracovie [A], 1910, 576.

<sup>3)</sup> Diese Beobachtung ist zweifellos die Erklärung für die zahlreichen Katalysen durch „Jod und Licht“ und ein Hinweis darauf, dass auch bei diesen die Lichtreaktion sauerstoffempfindlich und daher eine sekundäre ist.



Das ist dieselbe Gleichung, die wir eben beim Phosgen benutzen:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{k_8}{k_7} \cdot \frac{k_5 J_0 [Br_2]^2 \cdot [C_7H_8]}{k_4 [O_2] + k_5 [Br_2]} + k_2 J_0 [Br_2],$$

wenn in ihr durch die Wegnahme des Sauerstoffs das Glied  $k_4 [O_2]$  gleich Null wird, wie das durch das Jod erreicht wurde, und wenn wegen guter Lichtausbeute das der primären Reaktion entsprechende Glied unbemerkt wird, was dem auf ungefähr  $10^6:1$  zu schätzenden Verhältnis von umgesetzten Molekeln zu Quanten entspricht.

Also auch diese Reaktion verläuft vollständig, wie es die Theorie erwarten lässt — so wenig vielleicht die beobachtete einfache Gleichung mit der komplizierten, aus der sie sich ableitet, auf den ersten Blick übereinzustimmen scheint.

Diese Photobromierung des Toluols bietet nun aber noch einige Besonderheiten, die zweifellos ausserordentlich interessant sind. Sie hat auffallend stark die Charakteristika rein chemischer Reaktionen, starke Veränderlichkeit der Geschwindigkeit mit dem Stoff, der bromiert wird, auch mit dem Lösungsmittel und vor allem mit der Temperatur. Und auch diese Tatsachen stehen in vollem Einklang mit unserer Theorie, und sie eröffnen, glaube ich, die Möglichkeit neuer Einblicke in die Geschwindigkeit der rein chemischen Reaktionen. Der Besprechung muss ich aber einige allgemeine Bemerkungen über den Temperaturkoeffizienten der sekundären Lichtreaktionen vorausschicken.

### Temperaturkoeffizient der sekundären Lichtreaktionen.

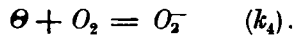
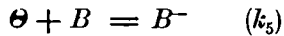
Für die primären Prozesse war gezeigt worden, dass der Temperaturkoeffizient eins sein muss, solange nicht etwa auch die Absorption des Lichts durch die Temperatur beeinflusst wird. Für die sekundären liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Hier haben wir zwei Gruppen: bei der einen ist die Ausnutzung der vom Elektron aktivierten Molekeln eine gute, sie reagieren praktisch momentan und daher alle mit ihrem Partner, bei der andern ist sie schlecht, sie regenerieren grösstenteils nutzlos die ursprüngliche Molekel.

Die Geschwindigkeitsgleichung der ersten Gruppe war:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{k_5 \cdot J_0 [A] [B]}{k_4 [O_2]}.$$

In dieser ist  $k_2$  keine Geschwindigkeitskonstante, sondern der Umrechnungsfaktor von absorbierter Energie in zertrümmerte Molekeln des absorbierenden Stoffs. Dieser ist ganz zweifellos unabhängig von

der Temperatur wie die Konstante  $F$  des Faradayschen Gesetzes.  $k_5$  und  $k_4$  sind Geschwindigkeitskonstanten, und zwar die der Reaktionen:



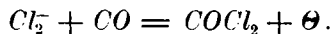
Wenn diese von der Temperatur abhängig sein sollen, so kann die Abhängigkeit jedenfalls nur bedingt sein durch die mit der Temperatur ein wenig ansteigende Häufigkeit der Zusammenstösse, und es ist dann beider Abhängigkeit die gleiche; ihr Verhältnis ändert sich also nicht mit der Temperatur, und damit wird die Geschwindigkeit des ganzen Vorgangs temperaturunempfindlich: auch die sekundären Vorgänge der ersten Gruppe haben wie die primären den Temperaturkoeffizienten eins. Nachgewiesen ist das experimentell nur für Chlorknallgas und die Ozonzersetzung, wenigstens von den Beispielen, die ich in meiner Besprechung benutzt habe. Aber auch bei den andern dürfte es so sein, sonst würde die Nichtbeachtung der Temperatur die Messungen gestört haben.

Ganz anders liegt die Sache nun bei den Vorgängen mit schlechter Ausnutzung der aktivierten Molekeln. Ihre Gleichung:

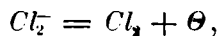
$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot \frac{k_8}{k_7} \cdot \frac{k_5 [A] [B] [C]}{k_4 [O_2] + k_5 [B]}$$

enthält ausser den eben charakterisierten Grössen  $k_2$ ,  $k_5$  und  $k_4$  die beiden  $k_8$  und  $k_7$ .

$k_8$  ist die Konstante der Reaktion (im Beispiel des  $COCl_2$ ):



$k_7$  die des Vorgangs:



wobei das Elektron von positiv geladenen Teilen aufgenommen wird.

Hier ist für  $k_7$  wiederum eine Temperaturempfindlichkeit höchst unwahrscheinlich: sobald eine elektronbeladene Chlormolekel mit einem positiv geladenen Teil zusammenstösst, gibt sie ihr Elektron ab. Dagegen ist  $k_8$  nicht voll, aber ich möchte sagen, zur Hälfte die Konstante einer chemischen Reaktion und kann daher auch einen grossen Temperaturkoeffizienten besitzen.

Um das klarzulegen, müssen wir die Frage des Temperaturkoeffizienten chemischer Reaktionen kurz berühren. Sicher ist hier, dass von der grossen Zahl der Zusammenstösse der Molekeln der Reaktionsteilnehmer nur ein sehr kleiner Teil zur Umsetzung führt, der mit der Temperatur erheblich ansteigt. Zur Deutung dieses Anstiegs hat Ar-

rhenius<sup>1)</sup> 1889 angenommen, dass ein kleiner, mit der Temperatur wachsender Anteil aller Molekeln „aktiv“ sei, einen nicht näher charakterisierten reaktionsfähigen Zustand besitze. Hans Goldschmidt<sup>2)</sup> hat dann vor einiger Zeit dargelegt, dass dieser aktive Anteil gegeben sei durch die Zahl der Molekeln, deren Bewegungsenergie einen gewissen Wert überschreitet, eine Zahl, die sich durch das Maxwell'sche Verteilungsgesetz mit gutem Anschluss an die bekannten empirischen Formeln für die Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit ermitteln lässt.

Nun ist gegen Arrhenius eingewandt worden — ich glaube von van't Hoff, es ist mir aber nicht gelungen, die Stelle in der Literatur wiederzufinden —, dass unter dieser Annahme der Temperaturkoeffizient mit der Ordnung der Reaktion steigen müsste, da ja die Zunahme der Aktivität beide oder alle drei Reaktionsteilnehmer beträfe, und derselbe Einwand wäre gegen Goldschmidts Theorie zu erheben. Aber der Einwand wird unberechtigt, sobald man annimmt, dass durchaus nicht allgemein nur dann Reaktion eintritt, wenn zwei aktive Molekeln kollidieren, sondern dass unter Umständen für den Umsatz genügt, wenn eine von beiden den nötigen exzeptionellen Wert der kinetischen Energie besitzt, um auch mit einer minder lebhaft bewegten Molekel des Partners sich umzusetzen.

Daher können wir sagen, dass — beschränken wir uns auf zwei Reaktionsteilnehmer — die Geschwindigkeit in dem Masse steigt, wie der Bruchteil der aktiven Molekeln des einen oder des andern, oder schliesslich eine Funktion, die bis zum Produkt der beiden anwachsen kann in dem Falle, dass Reaktion nur möglich ist, wenn von beiden Teilnehmern höchst aktive Molekeln miteinander kollidieren. Ja, es ist sogar schliesslich auch denkbar, dass eine den Mittelwert nur ganz wenig überschreitende kinetische Energie der beiden Teilnehmer zum Eintritt der Umsetzung beim Zusammenstoss genügt, und daher der Temperaturkoeffizient fast oder ganz auf 1 herabsinkt.

Von unsern Lichtreaktionen ist nun für das Beispiel der Bromierung von Toluol der Temperaturkoeffizient gemessen worden. Hier ist — im Licht — der eine Reaktionsteilnehmer das Toluol, der andere das aktivierte Brom. Beim letztern sind alle Molekeln, die wir in die Gleichung für  $k$  einsetzen, aktiv; ob also die Geschwindigkeit seiner Umsetzung mit Toluol einen Temperaturkoeffizienten hat, hängt davon ab, ob zum Umsatz nötig ist das Zusammentreffen einer aktiven Brom-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 226.

<sup>2)</sup> Physikal. Zeitschr. 10, 206 (1909).

molekel mit einer „gewöhnlichen“ von Toluol oder einer aktiven Brommolekel mit einer aktiven von Toluol. Denn der Fall, dass der Zusammenstoss von aktivem Toluol mit gewöhnlichem Brom genügt, wird dadurch ausgeschlossen, dass die Aktivierung des Broms durch Licht die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

Die Entscheidung hierüber ergibt sich aus der „Dunkelgeschwindigkeit“ der Reaktion, die von Bruner und Dluska<sup>1)</sup> gemessen worden ist und den sehr grossen Temperaturkoeffizienten 4.0 besitzt. Der genügt für die Annahme, dass sowohl Brom wie Toluol aktiv sein müssen, um beim Zusammenstoss zu reagieren, und dem entspricht die Tatsache, dass auch im Licht, wo alle Brommolekeln aktiv sind, und nur noch die Zunahme des aktiven Anteils des Toluols in Betracht kommt, für diese Umsetzung noch der für photochemische Prozesse bis dahin unerhörte Koeffizient von 1.85 gefunden werden konnte.

Hier beträgt also der Temperaturkoeffizient 1.85 im Licht, 4.0 im Dunkeln. Von dem letztern entspricht daher der Wert von 1.85 der Zunahme der aktiven Molekeln des Toluols, für 10° Temperatursteigerung

$$\frac{4.8}{1.85} = 2.2$$

der entsprechenden Vermehrung der aktiven Brommolekeln. Durch Erweiterung derartiger Beobachtungen dürfen wir sicherlich eine merkliche Vermehrung unserer Kenntnisse auch von den gewöhnlichen chemischen Reaktionen erwarten.

Ausser hinsichtlich des Temperaturkoeffizienten hat die Photobromierung auch sonst stark die Charakteristika gewöhnlicher chemischer Reaktionen: eine grosse Veränderlichkeit der Geschwindigkeit beim Übergang zu den Homologen und Substitutionsprodukten des Toluols (Maximum 33.9 beim Cymol, Minimum 0.0058 beim *o*-Nitrotoluol) und eine nicht unerhebliche Veränderlichkeit derselben mit dem Lösungsmittel. Alles dies ist vollkommen verständlich aus dem Vorkommen der Geschwindigkeitskonstante  $k_3$ .

Im Sinne dieser Darlegungen wird also ein grosser Temperaturkoeffizient bei photochemischen Prozessen möglich sein, wenn sie der Klasse C der sekundären Reaktionen zugehören, wenn in ihrer Geschwindigkeitsgleichung die Konstante  $k_3$  vorkommt. Er wird dann möglich sein; ob er wirklich auftritt, hängt von dem Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktion ab und davon, wie dieser sich zusammensetzt aus dem dem einen oder dem andern Reaktionsteilnehmer spezifischen Anteil.

Experimentelles Material liegt dazu noch nicht weiter vor, wenig-

<sup>1)</sup> Bull. Acad. Cracovie 1907, 691.

stens keins, das mit Sicherheit verwertet werden könnte. Zwar hat die Oxydation des Jodwasserstoffs auch einen recht erheblichen Koeffizienten, 1.4, und auch dieser ist ziemlich genau halb so gross wie der der entsprechenden Dunkelreaktion (2.86); weiter hat die Oxydation des Jodoforms auch den Koeffizienten 1.4 und die der schwefligen Säure 1.32. Durch ein Versehen in der Ableitung der betreffenden Geschwindigkeitsgleichungen waren mir diese Vorgänge ursprünglich auch in diese Klasse *C* geraten, und so schien bei der allgemein ein erheblicherer Temperaturkoeffizient möglich. Aber diese schöne Übereinstimmung beruhte, wie gesagt, auf einem Irrtum. Und da der Platz, an dem diese Vorgänge nun stehen, und ihre Geschwindigkeitsgleichung aus den oben dargelegten Gründen recht unsicher sind, so sehe ich vorläufig keine Möglichkeit, diese Beobachtungen theoretisch zu verwerten.

Zum Schluss dieses Abschnitts noch eine Bemerkung über die Theorie der „aktiven Molekeln“.

Ich habe in diesen Überlegungen die durch die Elektronbeladung aktivierten Brommolekeln den, sagen wir, thermisch aktivierten völlig gleichgesetzt. Das Resultat derselben würde natürlich ganz ungeändert bleiben, wenn die Art der Aktivierung in beiden Fällen eine ganz verschiedene wäre. Aber der Gedanke ist verlockend, bei beiden dieselbe Aktivierung sich vorzustellen, d. h. anzunehmen, dass entweder auch bei den Dunkelreaktionen die aktiven Molekeln elektronenbehaftet sind, oder dass auch bei den Lichtreaktionen die Aktivierung durch das Elektron in der Erteilung einer hohen Bewegungsenergie bestünde. Das letztere erscheint sehr einleuchtend: ein Elektron würde eine Molekel nicht dadurch aktivieren, dass es sich mit ihr vereinigt, um nachher bei der Bildung des Reaktionsprodukts wieder frei zu werden, sondern dadurch, dass es ihr durch „Elektronenstoss“ die höhere Energie überträgt. Aber der Gedanke scheitert an der Frage: Woher soll ein durch ein Quantum Energie in Freiheit gesetztes Elektron die Energie nehmen, um auf diesem Wege die  $10^6$  Molekeln zu aktivieren, die es beim Chlorknallgas durchsetzt?

Auf diese Weise also ist eine Identität zwischen „thermischer“ und „photochemischer“ Aktivierung nicht denkbar. Auf dem andern Wege vielleicht eher, durch die der jeweiligen Temperatur entsprechende Strahlung, die bei niedriger Temperatur an hinreichend starken Quanten natürlich äusserst arm ist, mit der Temperaturzunahme aber sich daran ja erheblich anreichert. Ob diese Anschauung freilich durchführbar ist, wäre erst noch zu untersuchen, worauf ich jedenfalls hier nicht eingehen möchte.

### Photochemische Gleichgewichte.

Bei der Besprechung der Beispiele primärer und sekundärer Reaktionen habe ich ein paar Fälle aus der Literatur zurückgestellt, bei denen von beiden Seiten her durch eine Lichtreaktion ein Gleichgewicht erreicht wurde. Ich möchte daher der Frage zuerst einige Worte widmen, was nach unserer Theorie für ein solches Gleichgewicht zu erwarten ist.

An sich sagt sie natürlich über die Lage eines photochemischen Gleichgewichts nur das aus, dass dies das Kompromiss von zwei Geschwindigkeiten ist, von denen sich die eine oder, wenn beide lichtempfindlich sind, beide in den Rahmen unserer Vorstellungen einfügen müssen. Mehr allgemein anzugeben, ist unmöglich; wie das Gleichgewicht von den Konzentrationen der Teilnehmer, von der Temperatur, von der Lichtstärke und so weiter abhängt, liesse sich erst angeben, wenn die Geschwindigkeiten der Einzeltvorgänge und die Farben, gegen die sie empfindlich sind, erforscht sind, wie das z. B. in vorbildlicher Weise von Luther und Weigert für die Polymerisation des Anthracens geschehen ist.

Dazu kommt dann natürlich noch die thermodynamische Forderung: die Verschiebung des normalen Dunkelgleichgewichts darf nie derart sein, dass ein Perpetuum mobile möglich ist, es muss mindestens so viel Energie aus dem Licht absorbiert werden, wie dem Energiehub des Systems entspricht.

Das gibt eine gewisse Beziehung zu unserer Einteilung insofern, als sich die mit Abfall der freien Energie verbundenen Vorgänge, die „arbeitsleistenden“ oder „katalytischen“ Lichtreaktionen, unten den primären wie den sekundären Prozessen vorfinden, und dass umgekehrt die „arbeitspeichernden“ Lichtreaktionen, die mit einem Energiehub des Systems verknüpften, vorzugsweise unter den primären zu finden sind, wo für jede Molekel in einem Quantum ein Energiebetrag zur Verfügung steht, der sie ja auf ein noch viel höheres Energieniveau heben kann und zunächst heben muss als das, welches dem Endpunkt entspricht.

Aber auch arbeitspeichernde Vorgänge brauchen nicht notwendigerweise primäre zu sein; wenn nur die nötige Energie verbraucht wird, so können auch sekundäre Vorgänge die Ausgangsstoffe auf ein erhöhtes Niveau heben. In unsern Beispielen liegt dieser Fall vor bei der Chininoxydation durch Sauerstoff, wo der aktivierte Sauerstoff zum Teil als Hydroperoxyd erscheint: ein unzweifelhaft sekundärer Prozess, wo das vom Chinin absorbierte Licht den Sauerstoff in eine höher-

wertige Form übergeführt hat, aber natürlich mit reichlichem Energieverbrauch.

Auch der wichtigste photochemische Prozess, der Arbeit speichert, die Kohlensäureassimilation, gehört vielleicht zu den sekundären: denn Chlorophyll absorbiert das Licht, und Kohlensäure wird umgesetzt. Aber die Natur arbeitet dabei sparsamer als der Chemiker im Laboratorium, es wird hier nur gerade so viel Energie aufgewandt, wie nötig ist.

Dass die Ausnutzung der Lichtenergie fast genau 100% beträgt, wenn man die Verbrennungswärme der entstehenden Hexose als Mass der gewonnenen Energie zugrunde legt, hat Weigert<sup>1)</sup> kürzlich aus den Messungen von Brown berechnet. Wenn wir diese Daten in unserem Sinne verwerten, so ergeben sie folgendes: 0.041 aufgestrahlte Kalorien binden pro qcm und Minute 0.00034 ccm Kohlensäure, wobei aber nur 4.2% dieses Lichts im Chlorophyll absorbiert werden. Das bedeutet, dass:

$$\frac{0.041 \cdot 0.042 \cdot 42 \cdot 10^6}{60 \cdot 4 \cdot 10^{-12}} = 3 \cdot 10^{14} h\nu \qquad \frac{0.00034 \cdot 7 \cdot 10^{23}}{22000 \cdot 60} = 1.8 \cdot 10^{14}$$

Molekeln zur Reaktion bringen.

Dass also die Auffassung der Kohlensäureassimilation auch in diesem Sinne thermodynamisch zulässig ist, ist sicher. In welcher Weise sie allerdings im einzelnen sich abspielt, ob sie wirklich sekundär ist oder nicht vielleicht in einer primären Umsetzung einer Additionsverbindung von Kohlensäure und Chlorophyll besteht, das ist erst durch weitere Untersuchungen festzustellen.

Im ganzen sagt also unsere Theorie sehr wenig über die photochemischen Gleichgewichte — und die experimentellen Arbeiten, die in dem Gebiet vorliegen, führen uns darin auch nicht allzu weit. Es sind dies die Untersuchungen von Coehn und Grote über die Zersetzung und Bildung von Wasserdampf<sup>2)</sup>, von Coehn und Becker über die des Schwefeltrioxyds<sup>3)</sup> und von Weigert über die des Phosgens<sup>4)</sup>.

Die **Zersetzung des Wasserdampfs** ist nur in starker, äusserst kurzwelliger Strahlung zu beobachten und wird auch hier durch die mit viel grösserer Geschwindigkeit (wenigstens im unzerlegten Licht der Quarzquecksilberlampe) stattfindende Wiedervereinigung der Komponenten beschränkt. Beide Vorgänge führen zu einem Lichtgleichgewicht, das wohl von der Lichtstärke, aber nicht von der Temperatur abhängt

<sup>1)</sup> Die chemischen Wirkungen des Lichts, Stuttgart 1911, S. 105.

<sup>2)</sup> Nernst-Festschrift, Halle 1912, S. 136.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 70, 88 (1910).

<sup>4)</sup> Ann. d. Phys. [4] 24, 55 (1907).

und sich mit steigendem Druck ungefähr so verschiebt, dass der zersetzte Anteil dem Druck proportional wächst.

Hier haben wir also ein Gleichgewicht zwischen zwei praktisch nur im Licht stattfindenden Vorgängen. Die nahe Proportionalität des zersetzten Anteils mit dem Druck oder, was dasselbe ist, die Unabhängigkeit der absoluten Konzentration des Knallgases von der Konzentration des Wasserdampfs verlangt, dass die Zersetzungsreaktion eine der nullten Ordnung sein muss, die der Wiedervereinigung des Knallgases eine der ersten. Denn nur dann kommt durch Gleichsetzung der beiden Geschwindigkeiten diese Gleichgewichtsbedingung heraus.

$$+ \frac{d[2 H_2 + O_2]}{dt} = k_1 = + \frac{d[H_2O]}{dt} = k_2 [2 H_2 + O_2]$$

$$[2 H_2 + O_2] = \frac{k_1}{k_2} = K.$$

Die Messungen der Geschwindigkeit der einzelnen Vorgänge stimmen damit überein, soweit die Unsicherheit der Versuche diesen Schluss zulässt. Die Zersetzungsversuche im strömenden Wasserdampf, Tabelle 4, geben für<sup>1)</sup>:

$$k_1 = \frac{\text{ccm Knallgas}}{\text{Dauer des Versuches} \left(1 - \frac{\text{Knallgas vorhanden}}{\text{Knallgas im Gleichgewicht}}\right)}$$

die Werte 0.69, 0.52, 0.79 und 0.54; die in ruhendem Gas (mit jenen nicht vergleichbar) für:

$$k_1 = \frac{\xi}{t} \cdot \log \frac{\xi}{\xi - x}$$

in Tabelle 5: 19 12 14 14 19, in Tabelle 6 bei zwei andern Anfangsdrucken 13 und 11, alles  $\times 10^{-4}$ .

Für die Vereinigung von Knallgas schliessen die Verfasser auf eine erste Ordnung, allerdings unter willkürlicher Weglassung einer Versuchsreihe, die recht erheblich herausfallen würde. Andreev<sup>2)</sup> hat die Vereinigung von Knallgas im ultravioletten Licht ebenfalls untersucht und findet nullte Ordnung, in einer ziemlich ausgedehnten Reihe von Messungen, die mir trotz der von Coehn und Grote gemachten Einwände (S. 163), so einwandfrei zu sein scheinen, wie man bei der noch wenig durchgearbeiteten Technik dieses Gebiets erwarten kann. Aber in dieser nullten Ordnung liegt in Wahrheit gar kein Widerspruch

<sup>1)</sup> Entsprechend Bodenstein und Wolgast, Reaktionsgeschwindigkeit in strömenden Gasen, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 422 (1908).

<sup>2)</sup> Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **43**, 1342 (1911).



gegen die Gleichgewichtsbeobachtungen von Coehn und Grote. Die nullte Ordnung, d. h. die Unabhängigkeit des Umsatzes von der Konzentration heisst doch nichts weiter als dass die Geschwindigkeit nur bedingt ist durch die Menge absorbierten Lichts, und dass diese von der Konzentration nicht abhängt, dass also das — wirksame — Licht vollständig absorbiert wird. Das kann für reines und halbumgesetztes Knallgas sehr wohl gelten, für die winzigen im Gleichgewicht vorhandenen Konzentrationen aber nicht mehr, und es kann sehr wohl hier die absorbierte Menge nahezu der Konzentration proportional werden, während sie in erheblicheren Konzentrationen von ihr unabhängig war. In der Tat bleibt die Geschwindigkeit bei kleinen Knallgaskonzentrationen, d. h. bei weitgehendem Umsatz — der immer noch ziemlich weit vom Gleichgewicht liegt — auch bei Andreew stark zurück hinter dem Gesetz der nullten Ordnung (besonders Tabelle 5).

Alles in allem also lassen die Beobachtungen sich, trotz zweifellos vorhandenen erheblichen Unsicherheiten, dahin deuten, dass die Wasserzersetzung in ihrer Geschwindigkeit unabhängig ist von der Konzentration, die Wasserbildung ebenfalls so lange die Knallgaskonzentrationen noch erheblich sind, und dass diese bei den geringen im Gleichgewicht vorhandenen Knallgaskonzentrationen schliesslich diesen proportional wird. Da das Gleichgewicht von der Temperatur unabhängig ist, so dürften es auch die beiden Geschwindigkeiten sein — Andreew fand für die Knallgasvereinigung experimentell einen kleinen Temperaturkoeffizienten — kurz alles deutet daraufhin, dass sowohl Wasserzersetzung wie Knallgasvereinigung primäre Reaktionen sind.

Die Lichtausbeute zu berechnen, erscheint kaum möglich, weil gar nicht abzusehen ist, welche Strahlen wirksam sind und wie stark diese in der Lampe vertreten sind; jedenfalls ist die Wasserzersetzung, aber auch die schon merklich geschwindere Knallgasvereinigung auch gegenüber der Quarzlampe recht unempfindlich, so dass auch von einer spätern Aufklärung dieser Fragen bestimmt kein Widerspruch gegen die Annahme primärer Reaktion in beiden Fällen zu erwarten ist.

Die Messungen am Schwefeltrioxyd geben für die Geschwindigkeitsgleichungen noch weniger sichere Resultate: für die Zersetzung liegen überhaupt keine Daten vor und für die Bildung nur ganz wenige, aus denen irgend Bestimmtes nicht zu entnehmen ist. Eine Berechnung der Lichtausbeute spricht für sekundären Prozess bei der Bildung des Schwefeltrioxyds.

Von 220 Watt gehen  $\frac{1}{7}$  ins Gefäss, davon  $\frac{1}{5}$  Licht, davon  $\frac{1}{20}$  von geeigneter Wellenlänge, davon  $\frac{1}{100}$  absorbiert, das liefert:

$$\frac{220 \cdot 0.24 \cdot 42 \cdot 10^6}{7.5 \cdot 20 \cdot 100 \cdot 9 \cdot 10^{-12}} = 5 \cdot 10^{15} \text{ } h\nu,$$

die im Versuch 5 der Tabelle 6 in 5 Minuten 0.316 Millimole  $SO_3$

$$= \frac{0.316 \cdot 7 \cdot 10^{23}}{1000 \cdot 5 \cdot 60} = 7 \cdot 10^{17}$$

Molekeln liefern — wenn die schätzungsweise angenommene Absorption von 1% zutrifft.

Für die Zersetzungsreaktion ist aus den Ergebnissen des Versuchs gar nichts abzuleiten. So kann man nur per analogiam schliessen, dass sie primär sei.

Den Hauptgegenstand dieser Untersuchung bildet aber das Gleichgewicht, das zwischen 50 und 800° stets bei 65%  $SO_3$  liegt, wenn annähernd äquivalente Mengen der Komponenten benutzt wurden, und durch das gewöhnliche chemische Massenwirkungsgesetz beherrscht wird, wenn die Konzentrationen der Teilnehmer sich ändern.

Wie diese letzte Tatsache auf Grund der Vorstellungen, die sich bisher so brauchbar erwiesen haben, aufzufassen ist, habe ich nicht ausfindig machen können.

Dagegen lassen sich die am Kohlenoxychlorid gemachten Beobachtungen von Weigert wieder vollkommen verstehen, wenn man annimmt, dass hier beide Reaktionen, Bildung und Zersetzung, sekundäre sind. Hier zeigte der Verfasser in nur qualitativen, aber einwandfreien Versuchen, dass einerseits sowohl Bildung wie Zersetzung des Gases durch Belichtung beschleunigt werden, und dass andererseits das Gleichgewicht sich nicht ändert, alles bei 400—500°, wo auch im Dunkeln das bei 60—70% Zersetzung liegende Gleichgewicht sich ziemlich schnell einstellt.

Macht man hier die Annahme, dass die aus dem Chlor abgespaltenen Elektronen beide Reaktionen beschleunigen können (für die Phosgenbildung ist das ja die schon bewährte Deutung) so werden alle Beobachtungen verständlich. Denn diese Beschleunigung kann bei ihrem schwachen Energieverbrauch nur von selbst verlaufenden Vorgängen zu Teil werden und damit das Dunkelgleichgewicht nicht verschieben, oder höchstens so unerheblich, dass dies bei den schwachen überhaupt auftretenden Effekten nicht zu bemerken war, während ganz wohl vor Erreichung des Gleichgewichts der Einfluss auf die eine Reaktion merklich stärker sein kann wie auf die andere, wie das aus den Betrachtungen hervorgeht.

Leidlich also fügen sich auch die Beobachtungen, die an beider-

seits im Licht erreichten Gleichgewichten gemacht wurden, in die Theorie ein, und wann hier mehr Annahmen und Vermutungen nötig waren als bei dem im Licht nur einseitig verlaufenden Umsetzungen, so liegt das daran, dass für diese viel komplizierteren Verhältnisse die Beobachtungen noch viel zu wenig Material liefern, um bestimmte Schlüsse ziehen zu können. Jedenfalls ist mit Sicherheit zu erwarten, dass bei weiterer experimenteller Durcharbeitung auch diese Vorgänge sich in die dargelegte Theorie völlig werden einordnen lassen.

### Überblick über die Ergebnisse für die Lichtreaktionen.

Wenn wir auf die bisherigen Darlegungen zurückblicken, so ergeben sie sicherlich, dass die benutzte Auffassung vom Wesen der Lichtreaktionen mit den experimentellen Beobachtungen durchaus im Einklang steht. Das gilt in erster Linie für die primären Prozesse: hier ist kaum eine Unklarheit oder Unstimmigkeit zwischen der Theorie und dem Experiment, aber beide sind ja hier auch so klar und übersichtlich wie möglich.

Bei den sekundären Lichtreaktionen liegen die Verhältnisse zweifellos nicht ganz so günstig, und bei den photochemischen Gleichgewichten sind gewisse Beobachtungen vorhanden, die schlechterdings in der vorgetragenen Theorie nicht unterzubringen sind. Aber das sind doch nur vereinzelte Schwierigkeiten, die ganz ausserordentlich wenig ins Gewicht fallen, gegenüber der sonst vorhandenen Übereinstimmung zwischen den Folgerungen aus der Theorie und den experimentellen Tatsachen, und die, wie mir scheint, durchaus nicht notwendiger Weise in Mängeln der erstern begründet sein müssen, sondern auch auf Nichtbeachtung gewisser Nebenumstände bei den Versuchen beruhen können, die in einem Gebiet sehr leicht vorkommen, wo die meisten Arbeiten noch den Charakter von Vorstössen in ein Neuland tragen, und wo jedenfalls eine theoretische Führung für die Experimente nur erst in Ansätzen vorhanden ist.

So glaube ich, aus dem vorgebrachten Material schliessen zu dürfen, dass die angenommene Theorie allgemeine Brauchbarkeit besitzt, dass wir ganz allgemein bei den photochemischen Reaktionen entweder primäre Umsetzung der zerstörten Molekel oder sekundäre Umsetzung der vom Elektron aktivierten Molekeln annehmen dürfen, und dass daher den abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichungen der einen oder der andern Form eine allgemeine Verwendbarkeit zukommt.

Für die Beschreibung der primären Prozesse ist damit der Gewinn nicht allzu gross, die waren früher übersichtlich und sind es jetzt, und

der Fortschritt liegt höchstens darin, dass man wohl jetzt als erwiesen ansehen kann, dass nur ein Teil der Lichtreaktionen den primären zuzurechnen ist, und wodurch diese dann charakterisiert sind. Aber bei den sekundären Prozessen war man bisher stets genötigt, besondere Katalysatoren anzunehmen, welche dem Reaktionsverlauf diese oder jene Gestalt erteilte, positive und negative, von denen man weder die einen, noch die andern nachzuweisen imstande war. Dem gegenüber erhalten nun die sekundären Reaktionen einen allgemein wirksamen Katalysator, das Elektron, aus dessen Verhalten sich allgemein die Geschwindigkeitsgleichungen ableiten lassen.

Selbstverständlich aber darf nun diese allgemeine Verwendbarkeit der Geschwindigkeitsgleichungen nicht als eine absolute angesehen werden. Erstens ist ja der Zustand fast jeden Stoffes mitbestimmt durch seine Nachbarn, seine Lösungsgenossen, die ihn in Komplexe überführen, seine elektrolytische Dissociation zurückdrängen und dergl. und dadurch natürlich seine Konzentration beeinflussen, die für seine photochemischen Umsetzungen bestimmend ist. Andererseits aber ist es nun natürlich durchaus nicht ausgeschlossen, dass sich wirklich photochemisch ein Katalysator bildet, der dem Reaktionsverlauf eine völlig neue Gestalt gibt, oder dass an die wirkliche Lichtreaktion Folgewirkungen sich anschließen, die sie uns vielleicht erst erkennbar machen und dann natürlich auch nach einem gänzlich andern Gesetz verlaufen werden.

Solche Fälle gibt es natürlich genug in der Literatur: wenn man die Jodwasserstoffoxydation etwa als Reaktion zwischen Jodkalium, Salzsäure und Sauerstoff beschreiben wollte — um ein etwas krasses Beispiel für die erste Möglichkeit zu wählen —, so würde das natürlich schwerlich zu einfachen Gleichungen führen: oder wenn, als Beispiel des letzten Falles, Ferrioxalat im Licht zu Ferrooxalat reduziert wird und dies nun an der Kalomelfällung aus Merkurichlorid gemessen wird, — worauf Winther<sup>1)</sup> kürzlich das Verhalten der Ederschen Flüssigkeit zurückgeführt hat —, so kann das natürlich nicht zu einem einfachen Gesetz der Umsetzung zwischen Oxalsäure und Merkurichlorid führen.

Das sind Selbstverständlichkeiten. Ich glaubte, sie aber erwähnen zu sollen, um Missverständnissen in dieser Richtung von vornherein vorzubeugen.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. wiss. Photographie 9, 409 (1909).

**Elektrische Entladungen und radioaktive Strahlungen.**

Wenn wirklich, wie das in unserer Theorie angenommen, der erste Vorgang der Lichtreaktion ein lichtelektrischer Effekt ist, eine Zertrümmerung der Molekel in positiven Rest und Elektron, und nun sowohl der erstere wie das letztere zu chemischer Umsetzung führen, so muss diese Auffassung, und es müssen alle die benutzten Vorstellungen auch übertragbar sein auf andere Vorgänge, bei denen die chemischen Reaktionen nicht durch Licht, sondern durch Zufuhr anderer Energieformen in Gang gesetzt werden, vorausgesetzt, dass wir auch hier eine Zertrümmerung der Molekel unter Freiwerden des Elektrons annehmen dürfen. Danach gehören hierher die Vorgänge, die durch Zuführung elektrischer Energie in Gasen hervorgerufen werden, und die durch radioaktive Strahlungen bedingen.

Für die ersten ist am Beispiel der Ozonbildung kürzlich von Krüger<sup>1)</sup> darauf hingewiesen worden, dass die Zahl der gebildeten Ozonmolekeln aller Wahrscheinlichkeit nach gegeben ist durch die Zahl der von den ins Gas gesandten Elektronen zertrümmerten Sauerstoffmolekeln. Das würde natürlich vollkommen unsern „primären Prozessen“ entsprechen; dass das Elektron hier an Stelle der Energie der Strahlung treten kann, liegt natürlich an seiner hohen kinetischen Energie, die es befähigt, Molekeln zu durchfahren und zu zertrümmern. Erst die dabei in Freiheit gesetzten Elektronen (entsprechend den sekundären Kathodenstrahlen) würden identisch sein mit den in unsern Betrachtungen auftretenden, nur mit geringer Geschwindigkeit bewegten und daher zu Arbeitsleistungen gegen die chemischen Kräfte nicht befähigten Elektronen.

Freilich scheinen hier auch die abgespaltenen Elektronen noch wesentlich energiereicher zu sein als bei unsern milden photoelektrischen Effekten. In einer Arbeit von Davies<sup>2)</sup> über die Zersetzung von Ammoniak durch die „stille“ elektrische Entladung — deren Ergebnisse im ganzen vortrefflich zu den von Krüger gegebenen Vorstellungen passen und im einzelnen mancherlei Material abzugeben scheinen, um sie zu prüfen und weiter zu entwickeln — befördert ein Zusatz von Stickstoff in recht bemerkbarer Weise den Vorgang, und das ist, wie mir scheint, nur so verständlich, dass man auch den aus seinen Molekeln abgespaltenen sekundären Elektronen so viel Energie zuschreibt, dass sie auch ihrerseits noch einige wenige Ammoniakmolekeln zertrümmern können.

<sup>1)</sup> Nernst-Festschr., Halle 1912, 240. Vgl. auch Lind, Wiener Monatsh. **32**, 295 (1912). <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 657, (1908).

Prozesse, die unsern sekundären analog wären, habe ich in diesem Gebiet nicht auffinden können. Dass es sie hier nicht gibt, ist damit freilich nicht gesagt, denn das Beobachtungsmaterial ist ja noch äusserst bescheiden <sup>1)</sup>).

Die durch radioaktive Strahlungen hervorgerufenen Umsetzungen sind kürzlich von Lind <sup>2)</sup> einer eingehenden Besprechung unterzogen worden. Dabei kommt der Verfasser zu dem Ergebnis, dass bei allen durch  $\alpha$ -Strahlen bewirkten Vorgängen ebenso viele Molekeln von irgend einer Menge der Strahlung zur Reaktion gebracht werden, wie in der gleichen Zeit Ionen von ihr gebildet werden können, eine Beziehung, die nur eine gleich zu besprechende Ausnahme aufweist.

Die von ihm zusammengestellte Tabelle ist die folgende, wo  $N$  die Zahl der Gasionen,  $M$  die der umgesetzten Molekeln bezeichnet.

Reaktion	$M$ bezogen auf	$N/M$
1. Gasförmige Systeme.		
$2H_2 + O_2 = (2H_2O)$ feucht <sup>1)</sup>	$O_2$	1.33
$2H_2 + O_2 = (2H_2O)$ feucht <sup>2)</sup>	$O_2$	1.66
$2H_2 + O_2 = (2H_2O)$ trocken <sup>1)</sup>	$O_2$	1.73
$2H_2 + O_2 = (2H_2O)$ trocken <sup>1)</sup>	$O_2$	2.07
$2H_2 + O_2 = (2H_2O)$ trocken <sup>1)</sup>	$O_2$	1.16
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ 130° <sup>1)</sup>	$O_2$	0.68
$2CO = CO_2 + (C)$ <sup>1)</sup>	$CO$	0.58
$2HCl = H_2 + (Cl_2)$ <sup>1)</sup>	$HCl$	1.42
$2NH_3 = N_2 + 3H_2$ <sup>1)</sup>	$NH_3$	4.28
$2NH_3 = N_2 + 3H_2$ <sup>2)</sup>	$NH_3$	2.74
$N_2 + 3H_2 = (2NH_3)$ <sup>1)</sup>	$(N_2 + 3H_2)$	4.25
$2CO_2 = 2CO + (O_2)$ <sup>1)</sup>	$CO_2$	2.86
$H_2 + Br_2 = 2HBr$ <sup>3)</sup>	$HBr$	2.0
$3O_2 = 2O_3$ <sup>3)</sup>	$O_2$	2.0
Flüssige Systeme.		
$(2H_2O) = 2H_2 + O_2$ <sup>4)</sup>	$H_2O$	(7.5)
$(2H_2O) = 2H_2 + O_2$ <sup>5)</sup>	$H_2O$	3.3
$(2H_2O) = 2H_2 + O_2$ <sup>6)</sup>	$H_2O$	2.9
$(2HBr) = H_2 + Br_2$ <sup>3)</sup>	$HBr$	0.45
$(KJ$ in saurer Lösung) = $(J + K^{\cdot})$ <sup>3)</sup>	$KJ$	1.92

( ) bedeutet, dass die betreffenden Stoffe flüssig oder fest sind. <sup>1)</sup> Cameron und Ramsay; <sup>2)</sup> Usher; <sup>3)</sup> Lind; <sup>4)</sup> Debierré, Lösung von Radiumbromid; <sup>5)</sup> Cameron und Ramsay, Emanation; <sup>6)</sup> Usher, Emanation.

<sup>2)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen habe ich in einer Abhandlung von Fassbender [Zeitschr. f. physik. Chemie 62, 743 (1908)] Andeutungen dafür gefunden, dass die Vereinigung von Chlorknallgas auch hier ein Beispiel für sekundäre Reaktionen darstellt.

<sup>3)</sup> Journ. Physic. Chemistry 16, 564 (1912).

Die Zahlen  $N/M$  sind natürlich teilweise aus ziemlich unsichern experimentellen Daten ermittelt und daher einigermaßen schwankend; aber ihre sehr nahe Übereinstimmung beweist ganz ohne Zweifel das Vorhandensein der vom Verfasser gefundenen Beziehung — nur sollte daran wohl eine kleine Änderung angebracht werden insofern, als nicht auf ein Ion eine umgesetzte Molekel kommt, sondern auf ein Paar oder, was dasselbe ist, auf ein positives. Dem entspricht, dass der Mittelwert aller  $N/M$  bei den gasförmigen Systemen 2·0, bei den flüssigen (mit Ausnahme des ersten) 2·1 ist, ferner, dass der Verfasser selbst bei seiner Untersuchung der Ozonbildung<sup>1)</sup>, wo Umsatz und Ionisation mit Sorgfalt ermittelt wurden, zu dieser Beziehung gelangte, und endlich, dass in einer ganz kürzlich erschienenen, ebenfalls mit aller Sorgfalt durchgeführten Untersuchung von Duane und Scheuer<sup>2)</sup>, über die Zersetzung des flüssigen Wassers durch die  $\alpha$ -Strahlung der Radiumemanation für das Verhältnis der zersetzten Molekeln zu den Paaren Ionen die Werte 1·06 und 1·29 gefunden wurden.

Nun kommt in der oben erwähnten Abhandlung schon Lind zu einer „ionischen Theorie der Ozonisierung“: „die eine Hälfte der Sauerstoffionen (vielleicht die positiv geladenen) trifft mit einer gleichen Zahl von Sauerstoffmolekülen zusammen, welche in grossem Überschuss vorhanden sind, um Ozonmoleküle zu bilden. Die Ladung wird dann durch die andere, in entgegengesetztem Sinne geladene Hälfte, eventuell durch Elektronen, neutralisiert. Ob die Neutralisierung direkt nach oder vor der Ozonbildung stattfindet, war natürlich nicht festzustellen. Der Mechanismus der Reaktion kann auch ein ganz anderer sein, aber der hier gegebene scheint der wahrscheinlichste, der sich aus den Versuchsdaten ergibt. Zwar ist die Kenntnis der Sauerstoffionen im allgemeinen nicht eine vollkommene, doch hat man guten Grund, zu glauben, dass das positive Ion ein geladenes Sauerstoffatom ist, das bei Atmosphärendruck mit einer Gruppe von Sauerstoffmolekülen umringt oder associiert ist.

Nach der hier besprochenen Theorie ist es dann nur das Zentralion, das die Fähigkeit besitzt, Ozon zu bilden.“

Das ist, vielleicht im einzelnen nicht ganz so bestimmt ausgesprochen, natürlich dasselbe wie unsere Theorie der primären Lichtreaktionen, die wir für die  $\alpha$ -Strahlen dann präzise dahin formulieren können: das mit grosser Geschwindigkeit den Raum durcheilende  $\alpha$ -Teilchen zertrümmert die Molekeln und bestimmt dadurch bei Zer-

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 32, 295 (1912).

<sup>2)</sup> Le Radium 10, 33 (1913).

setzungsvorgängen direkt die Menge des umgesetzten Stoffs; bei Synthesen reagiert der positiv geladene Rest — und zwar gleichgültig, ob beispielsweise  $H^+$  oder  $O^+$  — mit der ersten in seine Anziehungssphäre geratenden Molekel seines Partners und bildet mit weitem zusammen das positive Gasion, während das Elektron sich mit einem ähnlichen Hof von Molekeln umgibt, ohne diese zur Reaktion zu veranlassen. Natürlich findet allmählich eine Wiedervereinigung der positiv und negativ geladenen Teile statt — aber dann ist das erstere längst nicht mehr das ursprüngliche Atom, sondern das Reaktionsprodukt.

Das wäre also die vollkommenste Analogie zu unsern primären photochemischen Prozessen, nur dass die Abtrennung des Elektrons von der Molekel nicht durch die elektromagnetische Lichtwelle, sondern durch eine mit grosser Geschwindigkeit bewegte Masse bedingt ist. Ist aber die Zertrümmerung der Molekel hier die gleiche wie dort, so müssen auch hier die gleichen Elektronen frei werden wie dort, und sie sollten auch hier genau so wie dort zu indirekten Reaktionen Anlass geben können.

Wenn die heute noch nicht bekannt wären, so brauchte das bei unsern bescheidenen Kenntnissen der durch radioaktive Strahlungen bedingten chemischen Umsetzungen nicht wunder nehmen; aber es ist ein Fall bekannt, und zwar recht gut untersucht, der oben als Ausnahme der Beziehung von Lind erwähnt wurde: Die Vereinigung von Chlorknallgas. Die ist von Jorissen und Ringer<sup>1)</sup> untersucht worden, indem Radiumsalz in ein in ein Aktinometer hineinragendes Glasröhrchen eingeführt wurde, und Lind<sup>2)</sup> hat berechnet, dass hier auf ein Ion, das die austretende Strahlung hätte bilden können, 100 oder 1000 Molekeln Chlorwasserstoff entstehen, ähnlich wie bei unsern photochemischen Messungen. Und dass auch im übrigen hier wie dort der gleiche Vorgang stattfindet, das kommt darin zum Ausdruck, dass auch hier das Gas sowohl ein Induktionsstadium wie eine unregelmässige Empfindlichkeit zeigt: eine Versuchsreihe gibt Geschwindigkeiten von 1·6, 1·1, 1·0, 1·5 usw. Skalenteilen pro Minute, und eine zweite mit neuer Gasfüllung solche von 7·0, 7·7, 12·3, 15·4, 13·3, eine Tatsache, die man unzweifelhaft auf die mehr oder weniger starke Sauerstoffhemmung zurückführen kann.

So haben wir auch im Gebiet der radioaktiven Strahlungen neben den primären Prozessen, bei denen jede getroffene Molekel sich umsetzt, wenigstens einen sekundären, bei dem das freigewordene Elektron

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2095 (1906).

<sup>2)</sup> Journ. Physic. Chemistry **16**, 610 (1912).



zahlreiche Molekeln aktiviert und zur Umsetzung bringt, und es wäre wohl lohnend, zu untersuchen, ob sich die Fälle der letztern Art hier ebenso vermehren lassen, wie in der Photochemie, und weiter, ob, wie es in den bisher untersuchten Beispielen zutrifft, und wie es allgemein zu fordern ist, stets die gleichen Reaktionen unter dem Einfluss des Lichts und unter dem der Radiumstrahlung der gleichen Klasse zugehören.

### Schluss.

Die in dieser Abhandlung vorgetragenen Überlegungen sind entstanden aus dem Wunsche, für die eigenartigen Beobachtungen über die Geschwindigkeit der Chlorknallgasvereinigung eine theoretische Deutung zu finden. Daraus entstand zunächst die Vorstellung sekundärer Reaktionen; ihre Anwendung auf die Phosgenbildung führte dann zu der Notwendigkeit, auch die primäre Reaktion zu berücksichtigen, und die Übertragung der so gewonnenen Resultate auf weitere Beispiele der Literatur lieferte nun die Ergebnisse dieser Arbeit, ziemlich genau in der umgekehrten Richtung, wie ich sie mit Rücksicht auf die viel grössere Einfachheit der primären Prozesse vorgetragen habe.

Natürlich haben diese Anschauungen mancherlei Berührungspunkte mit solchen, die schon von anderer Seite ausgesprochen sind. Die bestimmtesten Vorstellungen sind wohl die von Stark in seiner Atomdynamik<sup>1)</sup> gegebenen, wonach die Lichtreaktion besteht in der Aufnahme eines Quants Lichtenergie durch eine Molekel, die nun zwei Arten von photochemischen Wirkungen zur Folge haben kann. „Einmal kann dasjenige Valenzelektron, welches den Lichtbetrag absorbiert hat, infolgedessen selbst aus seiner Bindung an fremde Atome gelöst werden (primäre oder direkte photochemische Wirkung); zweitens kann die von einem Elektron absorbierte Lichtenergie durch Zusammenstoss an ein benachbartes Valenzelektron abgegeben und hierbei dessen Bindung an fremde Atome aufgehoben werden (sekundäre oder indirekte photochemische Wirkung).“

Das erscheint zunächst fast identisch mit meiner Theorie, aber es ist doch etwas ganz anderes. Denn die „Lösung der Bindung eines Valenzelektrons an ein fremdes Atom“ ist in der Anschauungsweise von Stark nichts anderes als das, was der Chemiker einen Dissociationsvorgang nennt, die Lösung zweier Atome voneinander, die eben nach Stark durch ein oder mehrere Valenzelektronen miteinander verbunden sind. Von einem Freiwerden des Elektrons ist also hier gar keine Rede, und das kommt auch dadurch zum Ausdruck, dass Stark den licht-

<sup>1)</sup> Stark, Atomdynamik, Band II, Leipzig 1911, S. 207 ff.

elektrischen Effekt, bei dem wirklich Trennung in positiv geladenen Stoff und Elektron stattfindet, „als einen Spezialfall einer chemischen Wirkung des Lichts betrachtet,“ während „in der Regel hierunter eine Änderung der intramolekularen Bindung von chemischen Atomen infolge von Lichtabsorption verstanden wird.“

Für die primären Prozesse ist allerdings der Unterschied zwischen beiden Auffassungen nicht allzu gross; in den Ergebnissen für den Energieverbrauch, die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsgleichung von der Absorption usw., führen beide Anschauungen jedenfalls zu völlig identischen Resultaten. Der experimentell greifbare Unterschied ist nur der, dass nach der meinigen positive und negative Ladungen auftreten müssen bei allen Wirkungen des Lichts, die zu chemischem Umsatz führen, nach der von Stark nur bei einigen, die dies nicht tun. Nun ist in manchen Fällen der lichtelektrische Effekt auch bei primären Prozessen während der chemischen Reaktion beobachtet worden ( $3O_2 = 2O_3$ ), oder wenigstens an denselben Stoffen, die chemisch im Licht reagieren (Anthracen, auch die Fluoreszenz von Chinin gehört hierher); weiter zeigen unsere primären Prozesse mit denen der elektrischen Behandlung der Gase und den durch radioaktive Strahlungen bedingten, wo Ionisierung etwas Selbstverständliches ist, die weitgehendsten Analogien: so, glaube ich, ist die Vorstellung berechtigt, von der ich ausging, dass auch bei den primären Lichtreaktionen stets wirkliche Abtrennung eines Elektrons stattfindet, wirkliche Ionisation; und dass der positiv geladene Teil dann der reagierende ist, das ergibt sich aus der Beobachtung der Konzentrationseinflüsse, aus der photochemischen Kinetik.

Starks sekundäre oder indirekte photochemische Wirkung ist natürlich von meinen sekundären Prozessen gänzlich verschieden. Ein Vorgang, der hier die von ihm gegebene Charakteristik hat, würde in meiner Einteilung durchaus den primären zuzurechnen sein: der Fall, dass mehr als eine Molekel durch ein Quantum umgesetzt werden kann, ist bei Starks Darlegungen überhaupt nicht vorgesehen.

Eine Trennung der Lichtreaktionen in „direkte und indirekte“ hat nun neuerdings auch Winther<sup>1)</sup> vorgeschlagen in einer Veröffentlichung, die mir durch einen höchst trivialen Zufall bei der Ausarbeitung dieser Abhandlung entgangen war, und auf die mich erst ganz kürzlich Herr Weigert aufmerksam machte, als ich ihm gelegentlich über diese Dinge berichtete. Winther „zieht nur diejenigen photochemischen Prozesse in Betracht, bei welchen die primäre photochemische Reaktion („primäre“ natürlich nicht in dem von mir gebrauch-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. wiss. Photographie 11, 92 (1912).

ten Sinne. B.) als eine Loslösung von Elektronen aufgefasst werden kann, also Oxydations-Reduktionsprozesse im weitesten Sinne“; er berechnet dann nach der Quantentheorie die Arbeit, welche zur Lostrennung des Elektrons nötig ist, und findet, dass in vier Fällen mehr Substanz umgesetzt wird, als der aufgenommenen Energie entspricht (Entwicklung einer belichteten Bromsilberplatte, Edersche Flüssigkeit, Oxydation von Jodwasserstoff, Oxydation von Oxalsäure), und dass bei vier andern Reaktionen die Energie des absorbierten Lichts für den umgesetzten Stoff in diesem Sinne ausreicht (Zersetzung von Ferrioxalat, Polymerisation von Anthracen, Zersetzung von Ammoniak, Ausbleichung der Farbstoffe), „Reaktionen der ersten Art, bei welchen die absorbierten Lichtmengen kleiner als die für die beobachteten chemischen Wirkungen notwendigen Energiemengen sind, und welche deshalb nur durch die photochemische Bildung von Katalysatoren erklärt werden können, nenne ich „indirekte Lichtreaktionen“. Sie sind natürlich immer mit einem Abfall der freien Energie verknüpft, also freiwillig verlaufend.

Die letzten vier Beispiele stellen Reaktionen dar, bei welchen mehr Lichtenergie zur Verfügung steht, als für die beobachteten chemischen Änderungen notwendig ist. Es liegt hier somit keine Notwendigkeit vor, an eine Bildung von Katalysatoren zu denken, sondern die Lichtwirkung kann eine ganz direkte sein, indem sowohl das losgelöste Elektron, als auch die positiv geladene Molekel oder ein Teil der Molekeln sich unter sich oder mit einem andern Teil der Molekel nach stöchiometrischen Mengenverhältnissen umsetzt. Solche Prozesse nenne ich „direkte Lichtreaktionen“.

Diese Teilung in direkte und indirekte Prozesse sieht nun der meinigen in primäre und sekundäre sehr ähnlich, aber sie ist es doch auch nur sehr wenig. Wohl fallen alle meine primären Prozesse unter den Begriff von Winthers direkten, soweit das Kriterium der Lichtausbeute in Frage kommt; aber seine indirekten sind auch schon im Hinblick auf dieses, geschweige denn in anderer Beziehung, mit meinen sekundären nicht identisch: denn abgesehen davon, dass unter meinen sekundären sich verschiedene finden, bei denen das Verhältnis der umgesetzten Molekeln zu den aufgenommenen Quanten unter den zufällig angewandten Versuchsbedingungen gleich eins oder kleiner als eins ist, so würde es ja leicht sein, durch geänderte Konzentrationen oder Beimischung von Sauerstoff es bei allen auf diesen Wert zu bringen: die ausschliessliche Benutzung der Lichtausbeute für diese Zweiteilung ist demnach ein völlig unzureichendes Charakteristikum.

Erst die gleichzeitige Beobachtung von Reaktionsverlauf und Licht-

ausbeute kann eine klare und für die Anwendung auf neue Vorgänge brauchbare Unterscheidung der Lichtreaktionen ergeben, und gerade darin liegt, glaube ich, der Vorteil der hier dargelegten Theorie, dass sie aus den Grundannahmen heraus die Gleichungen der photochemischen Kinetik zu entwickeln erlaubt, die im Verein mit der Lichtausbeute die photochemischen Prozesse in die zwei Hauptgruppen scheidet und in der Folge die sekundären Vorgänge ohne die nie zu fassenden spezifischen Katalysatoren zu beschreiben gestattet, mit einem einzigen universellen Katalysator, dem Elektron.

### Zusammenfassung.

1. Eine Theorie der photochemischen Reaktionen lässt sich entwickeln auf Grund der Annahme, dass bei jeder derselben der erste Vorgang in einer Spaltung der lichtabsorbierenden Molekel in positiven Rest und Elektron besteht, von denen beide zu chemischen Umsetzungen Anlass geben können.

2. Der positive Rest reagiert dabei praktisch momentan selbst. Die umgesetzte Stoffmenge ist daher der absorbierten Energie proportional, unabhängig von Beimengungen, Konzentrationen, Temperatur. Die Ordnung der Reaktion ist demnach je nach der Stärke der Absorption eins, Null, oder sie entspricht dem Beerschen Gesetz. Ein Wirkungsquantum Energie oder vielleicht einige wenige liefern dabei eine Molekel umgesetzter Substanz. Diese Vorgänge heissen „primäre Lichtreaktionen“.

3. Die Elektronen addieren sich an andere Molekeln und aktivieren diese dadurch, wonach sie beim Umsatz der aktivierten Molekeln zum Endprodukt wieder frei werden zur Addition an neue Molekeln. Sie verhalten sich dabei ganz wie chemische Atome und verteilen sich je nach ihrer Affinität auf die Molekeln der reagierenden Stoffe und auf die von Beimengungen, insbesondere von Sauerstoff, der deswegen bei allen diesen Reaktionen hemmend wirkt. Es können für diese Vorgänge nach den gewöhnlichen Methoden der chemischen Kinetik die Geschwindigkeitsgleichungen abgeleitet werden, die je nach der Geschwindigkeit der einzelnen Teilvorgänge verschiedene, aber immer übersichtliche Gestalt annehmen, und in gewissen Fällen zur Möglichkeit grosser Temperaturkoeffizienten führen. Der Umsatz hängt nach dieser Gleichung nicht nur von der absorbierten Energie, sondern auch über das hinaus von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und der Beimengungen ab; auf ein Quantum Energie werden zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{+6}$  Molekeln umgesetzt, meist aber Mengen  $> 1$ . Diese Vorgänge heissen „sekundäre Lichtreaktionen“.

4. Von den hinlänglich untersuchten Beispielen der Literatur gehören 10 in die erste Klasse, 12 in die zweite.

5. Für die photochemischen Gleichgewichte sagt diese Theorie nichts wesentlich Neues. „Katalytische“ Lichtreaktionen finden sich unter beiden, „arbeitspeichernde“ insbesondere unter der ersten, doch auch unter der zweiten Klasse.

6. Die benutzten Vorstellungen finden Bestätigung darin, dass die beim Elektrizitätsdurchgang durch Gase und bei der Wirkung radioaktiver Strahlungen auftretenden Umsetzungen den gleichen Gesetzen folgen. Sie entsprechen meist den „primären“ Prozessen, doch ist unter den letztern auch ein hinlänglich untersuchter „sekundärer“ Prozess in der Literatur beschrieben.

*Bemerkung bei der Korrektur.*

Bei der Abfassung der vorstehenden Abhandlung waren mir einige Untersuchungen von Lenard und seinen Schülern<sup>1)</sup> unbekannt, auf die erst eine Bemerkung von Herrn Trautz bei meinem Vortrag vor der Bunsengesellschaft<sup>2)</sup> meine Aufmerksamkeit lenkte. Nach diesen sind Ionisation, Nebelkernbildung und chemische Umsetzung drei ganz verschiedene Wirkungen des Lichts, die miteinander nichts zu tun haben. Insbesondere ist die beim Chlor beobachtete Nebelkernbildung kein Beweis für Ionisation: diese ist vielmehr in reinem Chlor im ganzen Spektrum, auch im Ultraviolett, nicht nachweisbar; weiter ist beim Sauerstoff die Umwandlung in Ozon nicht an die Ionisation gebunden, jeder der beiden Vorgänge kommt einem besondern Wellenlängenbezirk zu und ist einzeln realisierbar.

Wenn ich diese Abhandlungen vorher gekannt hätte, würde ich schwerlich die oben dargelegte Theorie aufgestellt haben. So bin ich froh, dass sie mir entgangen waren: denn die geschilderte Theorie wird so vielen Beobachtungen gerecht und wird durch so zahlreiche Tatsachen gestützt, dass mindestens ihr Hauptinhalt brauchbar sein muss. Wie weit und in welcher Richtung die Grundannahme zu modifizieren ist, wird die weitere Forschung ergeben, an der ich mich natürlich energisch zu beteiligen hoffe.

<sup>1)</sup> Lenard und Ramsauer, *Heidelberger Akademieberichte* [A] 1910 Nr. 28, 31 und 32, 1911 Nr. 16 und 24; Ludlam, *Phil. Mag.* [6] 23, 757 (1912).

<sup>2)</sup> Erscheint demnächst in *Zeitschr. f. Elektrochemie*.

Hannover, Elektrochemisches Institut  
der Technischen Hochschule.