

## Werk

**Titel:** Über die Anwendung der Quantenhypothese auf die Photochemie

**Autor:** Warburg, E.

**Ort:** Berlin

**Jahr:** 1917

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X\\_0005|log388](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0005|log388)

## Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und Prof. Dr. August Pütter

Fünfter Jahrgang.

27. Juli 1917.

Heft 30.

## Über die Anwendung der Quanten- hypothese auf die Photochemie.

Von Prof. Dr. E. Warburg, Berlin-Charlottenburg.

Als Herr *Einstein* die Quantenhypothese des Herrn *Planck* zu der sogenannten Lichtquantenhypothese erweiterte<sup>1)</sup>, wandte er die letztere sogleich auf verschiedene Vorgänge, z. B. auf die Ionisierung durch Bestrahlung an. Damit war auch die Anwendung auf die Photochemie unmittelbar gegeben, wird doch zuweilen jener Vorgang als ein photochemischer betrachtet. Herr *Einstein*<sup>2)</sup> hat später das von ihm sogenannte photochemische Äquivalentgesetz unabhängig von der Quantenhypothese auf thermodynamischem Wege begründet. Ich selbst habe verschiedene Experimentaluntersuchungen über die Anwendung der Quantenhypothese auf photochemische Vorgänge in Gasen in den Berichten der Berliner Akademie veröffentlicht. Dem Bericht über das Thema seien einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt.

### Begrenzung des Gebiets der Photochemie.

1. Die Photochemie handelt im allgemeinen von chemischen Reaktionen, welche durch Licht und andere dem Licht wesensgleiche elektromagnetische Strahlung hervorgebracht werden. Daher sind chemische Wirkungen der Kathodenstrahlen und anderer elektrischer Konvektionsstrahlen, wenn auch wahrscheinlich den photochemischen Wirkungen nahestehend, ausgeschlossen; ebenso sollen die lichtelektrischen Erscheinungen, welche in Elektronenabspaltung aus Körpermolekülen bestehen, ausgeschlossen sein. Die Photochemie oder Photolyse wird dadurch beschränkt auf solche von elektromagnetischer Strahlung bewirkte chemische Reaktionen, welche unelektrische Endprodukte liefern.

*Der photochemische Prozeß wird wahrscheinlich nicht durch Elektronenabspaltung eingeleitet.*

2. Gleichwohl könnten die so definierten photochemischen Vorgänge ihren Weg über Elektronenabspaltung nehmen, was von verschiedenen Forschern angenommen wird. Dagegen spricht, daß elektrische Leitung, d. h. Ionenbildung, bei photochemischen Reaktionen in Gasen nicht auftritt. Dies ist von *Lenard*<sup>3)</sup> für die photochemische Ozonisierung durch längere Wellen, für die photochemische Chlorwasserstoffbildung aus Chlor-

knallgas besonders überzeugend von *Le Blanc* und *Vollmer*<sup>4)</sup> nachgewiesen worden, welchen die Abspaltung eines Elektrons auf 5 Billionen verschwundener Chlormoleküle nicht hätte entgehen können. Auch bei rein thermischen Reaktionen in Gasen, wie z. B. bei Oxydation von NO zu NO<sub>2</sub>, entsteht nach *de Hemptinne*, *Braun* und *Lenard* kein elektrisches Leitungsvermögen. Man kann daher sagen, daß bei chemischen Reaktionen in Gasen mit unelektrischen Endprodukten auch vorübergehende Elektronenabspaltung nicht beobachtet wird.

*Photolyse in der Natur, in der Technik und im Laboratorium.*

3. Die wichtigste in der Natur vorkommende Photolyse ist der Assimilationsprozeß der Pflanzen. Es zeigt sich hier die wunderbare Anpassungsfähigkeit der Natur an gegebene Verhältnisse, indem diese Wirkung, abweichend von der gewöhnlichen Regel, ihr Maximum im sichtbaren Spektralgebiet besitzt, wo auch die Energie der Sonnenstrahlung ihren höchsten Wert hat. Die wichtigste technische Anwendung der Photolyse ist die Photographie. Ferner sind an zahllosen chemischen Substanzen photochemische Wirkungen nachgewiesen worden, und es gibt vielleicht keine chemisch zusammengesetzte Substanz, die nicht durch Bestrahlung mit geeigneten Wellenlängen zersetzt würde. Die Photolyse ist also ein sehr allgemeiner Vorgang und ein solcher von sehr großer praktischer Bedeutung.

### Primäre und sekundäre Prozesse.

4. Wenn bei einer Photolyse das Licht seine Arbeit getan hat, so ist damit der chemische Prozeß im allgemeinen nicht beendet, sondern es treten nun zwischen den primären Produkten oder zwischen diesen und dem Photolyten sekundäre, vom Licht unabhängige Reaktionen auf, welche schließlich zu den beobachteten Endprodukten führen. Es sind also bei der Photolyse, wie bei der Elektrolyse, primäre und sekundäre Reaktionen zu unterscheiden, deren Trennung die erste Bedingung für das Verständnis des Vorganges ist. Diese Trennung kann nur auf Grund von Hypothesen bewerkstelligt werden und ist bei der Photolyse nur in wenigen Fällen versucht.

*Nur Strahlen, die absorbiert werden, haben chemische Wirkung.*

5. Auf die Beziehung der Photolyse zur Absorption hat zuerst Freiherr *v. Grothhus* im

<sup>1)</sup> A. *Einstein*, Ann. d. Phys. 17, 132, 1905.

<sup>2)</sup> A. *Einstein*, Ann. d. Phys. 37, 832, 1912.

<sup>3)</sup> Ph. *Lenard* und C. *Ramsauer*, Sitz.-Ber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch., math.-nat. Kl. 1911, S. 8.

<sup>4)</sup> M. *le Blanc* und M. *Vollmer*, Zeitschr. f. Elektrochemie, 20, 494, 1914.

Jahre 1820 aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>. Er ließ auf die blaue Lösung von Jodstärke in Wasser ein Sonnenspektrum fallen und fand, daß die Lösung am stärksten im Gelbgrün entfärbt wurde da, wo die Absorption am stärksten ist. „Diese Absorption“, sagt er, „dieses Eindringen mit Schwierigkeit in die Substanz des Körpers muß wenigstens in vielen Fällen Ursache einer größeren chemischen Wirkung sein.“ Der wichtige und einleuchtende Satz, daß nur Strahlen, die absorbiert werden, chemisch wirken können, ist offenbar in diesen Worten noch nicht enthalten, sondern wurde zuerst im Jahre 1845 von *Draper*<sup>2)</sup> auf Grund experimenteller Befunde ausgesprochen.

*Die photochemische Wirkung ist der absorbierten Strahlung proportional, spezifische photochemische Wirkung.*

6. Es hat sich nun weiter gezeigt, daß die photochemische Wirkung der absorbierten Strahlung, bei gleicher Qualität derselben, proportional ist. So ist bei der Chlorknallgasreaktion die Chlorwasserstoffbildung der Strahlungsintensität proportional, und nach *Bunsen* und *Roscoe* die Schwärzung photographischen Papiers proportional dem Produkt aus der Intensität und der Dauer der Bestrahlung. Es ist also gleichgültig, ob die doppelte Intensität in der einfachen Zeit oder die einfache Intensität in der doppelten Zeit absorbiert wird. Die von *Schwarzschild* für sehr kleine Intensitäten gefundene Abweichung von diesem Gesetz dürfte auf sekundären Wirkungen beruhen. Unter diesen Umständen ist es zweckmäßig, für die photochemische Wirkung hervorgebracht durch 1 g-cal. absorbierter Strahlung eine Bezeichnung einzuführen. Ich habe dafür den Ausdruck *spezifische photochemische Wirkung* vorgeschlagen. Die experimentelle Bestimmung dieser Größe in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge ist fundamental für jeden photochemischen Prozeß. Daß bis jetzt noch wenige Bestimmungen dieser Art gemacht sind, hat verschiedene Gründe. Erstens sind die Methoden der absoluten Strahlungsmessung erst kürzlich ausgebildet; besonders erleichtert werden die Messungen dadurch, daß die Gesamtstrahlung der Hefnerlampe zur Eichung der Apparate benutzt werden kann, seitdem dieser Wert von *Knut Ångström* und kürzlich noch genauer von *Gerlach* in Wärmemaß bestimmt ist. Zweitens ist es erst durch die neuen Resonanztransformatoren möglich geworden, die mächtigste Quelle ultravioletter Strahlung, nämlich den kondensierten Flaschenfunken, in ausgiebiger Weise zu verwenden. Aber selbst bei Benutzung dieses Hilfsmittels kann man bei den Reaktionen, um welche es sich für fundamentale Bestimmungen besonders handelt, und bei spektraler Zerlegung nur

einige millionstel Mol eines Gases in einem Versuch zur Reaktion bringen, was einigen hundertstel Kubikzentimetern des Gases und bei Jodbestimmungen einigen zehntel Kubikzentimetern einer  $\frac{1}{100}$  n-Natriumthiosulfat-Lösung entspricht. Es handelt sich also um die Messung sehr kleiner Quantitäten.

#### *Einführung der Quantenhypothese.*

7. Nach dem Gesagten besteht der erste Akt bei jeder Photolyse in der Absorption von Strahlung. Daraus folgt, daß ein tieferer Einblick in den photochemischen Prozeß erst von einem klaren Verständnis des Absorptionsvorganges zu erwarten ist, daß ferner jeder Fortschritt in der Theorie der Absorption einen Fortschritt auf dem Gebiete der Photolyse verspricht. Ein Fortschritt in der Theorie der Absorption wurde gemacht durch die Quantenhypothese des Herrn *Planck*<sup>1)</sup>, nach welcher die Absorption von Strahlung durch ein Gebilde von der Eigenfrequenz  $\nu$  in bestimmten endlichen Beträgen eines ganzen Vielfachen von  $h \cdot \nu$  erfolgt, wo  $h$  eine universelle Konstante, das von *Planck* sogenannte Wirkungsquantum, bedeutet. Diese Hypothese ist von Herrn *A. Einstein*<sup>2)</sup> dahin erweitert worden, daß Strahlung von der Frequenz  $\nu$  stets in dem Betrage eines ganzen Vielfachen von  $h \nu$  absorbiert wird, unabhängig von der Eigenfrequenz der absorbierenden Molekel. Diese Hypothese wollen wir zugrunde legen und dabei mit *Einstein* annehmen, daß bei der photochemischen Absorption immer nur ein Quantum  $h \cdot \nu$  absorbiert wird. Der Mechanismus der Absorption wird dadurch nicht aufgeklärt, ja noch dunkler als zuvor, was Herrn *Planck* veranlaßt hat, seine Hypothese zu modifizieren. Behandelt man aber diese Schwierigkeiten wie eine Festung, die man zwar belagert, an der man aber vorbeigeht, indem man ihre Eroberung der Zukunft überläßt, so gelangt man zu sehr wichtigen und aufklärenden Folgerungen.

#### *Konzentration der Wirkung auf wenige Molekeln.*

8. Nach der älteren Auffassung konnte man annehmen, daß an der Absorption der Strahlung alle von ihr getroffenen Molekeln gleichmäßig beteiligt sind, so wie z. B. alle von einer Wasserwelle getroffenen Wasserteilchen gleichmäßig bewegt werden. Unter dieser Annahme bleibt völlig unverständlich, wie es kommen kann, daß sehr schwache kurzwellige Strahlung chemische Wirkungen hervorbringt, wie sie sonst nur durch Anwendung sehr hoher Temperaturen gelingen. Anders verhält sich die Sache nach der Quantenhypothese, nach welcher die Wirkung auf verhältnismäßig wenige Molekeln konzentriert wird, indem nur so viele Molekeln an der Absorption teilnehmen, als Quanten in der absorbierten

<sup>1)</sup> *Th. v. Grothius*, Physisch-chem. Forschungen Bd. I. Nürnberg 1820. Ostwalds Klassiker Nr. 162.

<sup>2)</sup> *J. W. Draper*, Fortschr. d. Physik, Jahrg. 1845, S. 277.

<sup>1)</sup> *M. Planck*, Ann. d. Phys. 4, 556, 1901.

<sup>2)</sup> *A. Einstein*, Ann. d. Phys. 17, 132, 1905.

Strahlung enthalten sind, und zwar absorbiert jede dieser Molekeln den Betrag  $h \cdot \nu$ , welcher nur von der Frequenz  $\nu$ , nicht aber von der gesamten absorbierten Strahlung abhängt. Betrachtet man nun z. B. Strahlung von der Wellenlänge  $0,2 \mu$ , welche vom Quarz noch recht gut durchgelassen wird, so ist die mittlere kinetische Translationsenergie einer Gasmolekel bei  $20^\circ \text{C}$  nur der 163. Teil des Quantum dieser Wellenlänge und wird erst bei  $47\,370^\circ$  diesem Quantum gleich. Wenn also eine Molekel dieses Quantum absorbiert, so gerät sie in einen Zustand, zu dessen thermischer Erzeugung eine ungeheure Temperatursteigerung erforderlich wäre. So wird verständlich, daß solche Strahlung eine außerordentliche Kraft besitzt, chemische Verbindungen zu lösen, und daß im allgemeinen diese Kraft besonders den kurzen Wellen wegen ihres großen Quantum innewohnt. Will man, wie z. B. bei der Haberschen Ammoniakgewinnung, eine chemische Reaktion durch Temperatursteigerung erzielen, so muß die ganze Gasmasse auf die gewünschte Temperatur gebracht werden, während nur ein Teil des Gases die chemische Reaktion eingeht. Bei der Photolyse hingegen wird vermöge der Quantenwirkung die Strahlung nur denjenigen Molekeln zugeführt, welche zur chemischen Reaktion gebracht werden sollen, was als prinzipieller Vorteil erscheint, obgleich auch hier ein Teil der zugeführten Energie aus verschiedenen Gründen für den chemischen Prozeß verloren geht (s. § 19). Es ist sehr bemerkenswert, daß solche Ideen sich schon in einem alten Aufsatz von *Gay-Lussac* und *Thénard*<sup>1)</sup> aus dem Jahre 1808 vorfinden, welcher u. a. die Entdeckung der photochemischen Wirkung auf Chlorknallgas enthält. „Um all diese chemischen Wirkungen des Lichts zu erklären,“ heißt es dort, „ist es hinreichend, mit dem Grafen *v. Rumford* anzunehmen, daß das Licht weiter nichts tue, als daß es die Temperatur der kleinsten Teile, auf welche es wirkt, sehr erhöht, wenn es gleich die Wärme der ganzen Masse nur wenig erhöht.“ Diese Bemerkung entspricht ganz den Anschauungen der Quantenhypothese.

#### Quantitative Folgerungen.

9. Die Quantenhypothese bringt aber nicht nur den photochemischen Prozeß dem Verständnis näher, sondern führt auch zu quantitativen, der experimentellen Prüfung zugänglichen Folgerungen. Betrachten wir ein System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, so kann offenbar eine Molekel durch Strahlung direkt nur zersetzt werden, wenn das Quantum  $h \cdot \nu$  größer ist als die Arbeit, welche zur Zersetzung nötig ist. Daraus leitet man ab, daß dafür

$$\frac{2c}{\lambda} > q$$

sein muß, wo  $c$  die zweite Konstante des Strahlungsgesetzes schwarzer Körper,  $\lambda$  die Wellen-

<sup>1)</sup> *L. J. Gay-Lussac* und *L. J. Thénard*, Gilberts Ann. d. Phys. 35, 8, 1810.

länge und  $q$  die Wärmetönung in g-cal. pro Mol für die Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte bedeutet.

Ferner bestimmt die Quantenhypothese die Zahl der absorbierenden Molekeln als die Zahl der Quanten, welche in der absorbierten Strahlung enthalten sind. Daraus folgt, daß die Absorption einer g-cal. durch

$$\frac{\lambda}{2c} \text{ Mol des Photolyten}$$

bewirkt wird. Auf diese Ergebnisse wollen wir weitere Schlüsse gründen, uns dabei aber auf die Betrachtung gasförmiger Substanzen beschränken.

10. Sei erstens für die absorbierende Molekel

$$\frac{2c}{\lambda} > q.$$

Alsdann kann dieselbe durch die absorbierte Strahlung direkt zum Zerfall gebracht werden. Macht man nun mit Herrn *Einstein* die Annahme, daß alle absorbierenden Molekeln wirklich zerfallen, so gelangt man zu dem von ihm sogenannten photochemischen Äquivalentgesetz, nach welchem die spezifische photochemische Wirkung in bezug auf die primäre Spaltung des Photolyten

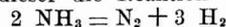
$$S = \frac{\lambda}{2c}$$

beträgt. Ein solcher Fall ist z. B. bei der Photolyse des Bromwasserstoffs durch die Wellenlängen  $0,2$  und  $0,25 \mu$  beobachtet worden, indem unter Berücksichtigung der sekundären Reaktionen das Experiment den Betrag der Endprodukte Brom und Wasserstoff in naher Übereinstimmung mit jenem Gesetz ergeben hat. Insbesondere konnte auch die Folgerung, daß  $S$  der Wellenlänge proportional ist, annähernd bestätigt werden. Allerdings ist es aus gewissen Gründen sehr erwünscht, dieses Gesetz an weiteren Beispielen zu prüfen.

11. Sei zweitens für die absorbierende Molekel

$$\frac{2c}{\lambda} < q.$$

Ein solcher Fall tritt bei der Photolyse des Ammoniaks durch die Wellenlänge  $\lambda = 0,209 \mu$  ein, sofern als primärer Prozeß die Zerlegung des Ammoniaks in die Elemente angenommen wird, und es erscheint zunächst unmöglich, daß in diesem Fall überhaupt Photolyse eintritt. Wenn aber eine  $\text{NH}_3$ -Molekel ein Quantum aufgenommen hat, so kann sie sich mit diesem weiter bewegen und mit einer anderen  $\text{NH}_3$ -Molekel zusammenstoßend mit dieser die Reaktion



eingehen, für welche  $q$  den kleinen Wert  $22\,000$  g-cal. hat, während für die Zerlegung in die Elemente hier  $q > 135\,000$  ist.

Indessen ist anzunehmen, daß nicht alle Zusammenstöße zu dieser Reaktion führen, daß es vielmehr auch reaktionslose Zusammenstöße gibt, durch welche die Energie der mit dem Quantum versehenen Molekel zerstreut und schließlich unter

den für die fragliche Reaktion erforderlichen Betrag erniedrigt wird. Es werden also nicht alle absorbierten Quanten zur chemischen Zersetzung führen, sondern ein Teil derselben in Wärme verwandelt werden. Dadurch muß die zersetzte Menge, wie beobachtet wird, unter den von dem Einsteinschen Gesetz geforderten Betrag sinken.

Bei der photochemischen Ozonisierung kommen beide Fälle vor; für kurze Wellen, z. B.  $\lambda = 0,209$ , erreicht nämlich die Ozonisierung nahezu den von dem Gesetz geforderten Betrag, ist aber für  $\lambda = 0,253$  viel kleiner. Nach den vorliegenden Schätzungen der Dissoziationsarbeit der  $O_2$ -Molekel scheint in der Tat die Ozonisierung durch  $0,209$  unter den ersten, die Ozonisierung durch  $0,253$  unter den zweiten Fall zu gehören. Im allgemeinen macht es diese Theorie verständlich, daß beim Übergang zu längeren Wellen die photochemischen Wirkungen nicht plötzlich, sondern allmählich aufhören.

Auf die Möglichkeit, daß ein absorbiertes Quantum nicht unmittelbar, sondern erst beim Zusammenstoß mit einer anderen Molekel chemische Reaktionen hervorruft, hat zuerst *J. Stark*<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht und dadurch die Wirkung der optischen Sensibilisatoren erklärt, das sind Farbstoffe, durch die man photographische Platten für das von diesen Farbstoffen absorbierte Licht empfindlich macht. Freilich sind nach *H. W. Vogel* die Farbstoffe am wirksamsten, welche am lichtempfindlichsten sind<sup>2)</sup>, was auf die Vermutung führt, daß der optische Sensibilisator es ist, welcher die primäre photochemische Wirkung erfährt, und daß die hieraus entspringenden Reaktionsprodukte sekundär auf die photographische Platte wirken.

*Zusammenfassung in betreff des primären Prozesses.*

12. Beide Fälle zusammenfassend kann man sagen, daß die Zahl der primär gespaltenen Molekeln nicht allgemein, wie es das Einsteinsche Gesetz verlangt, gleich, sondern gleich oder kleiner ist als die Zahl der absorbierenden Molekeln. Diese einfache Aussage muß, wenn die gegebene Theorie richtig ist, für den primären Prozeß bei jeder Photolyse zutreffen.

Dagegen trifft man sehr mannigfaltige und teilweise verwickelte Erscheinungen bei den sekundären Prozessen an, welche zu den beobachteten Endprodukten führen. Der Betrachtung der sekundären Vorgänge seien einige Bemerkungen vorangeschickt.

*Wahre und falsche Gleichgewichte, katalytische Wirkungen.*

13. Ein System, für welches Volumen und Temperatur konstant gehalten werden, ist bekanntlich im Gleichgewicht, wenn seine freie Energie den kleinstmöglichen Wert besitzt. Eine

mechanische Analogie ist eine im tiefsten Punkt ihrer Bahn ruhende Pendelkugel oder eine am Fuß eines Berges ruhende Kugel. Ein solches System kann ohne äußere Einwirkung seine Gleichgewichtslage nicht verlassen, und eine sehr kleine äußere Einwirkung kann nur eine sehr kleine Entfernung aus der Gleichgewichtslage hervorbringen.

Es gibt indessen, besonders bei gasförmigen Körpern, Fälle, in denen ein System sich zwar nicht im Gleichgewicht befindet, sofern die freie Energie ihren kleinsten Wert noch nicht erreicht hat, aber doch ohne äußere Einwirkung seinen Zustand unverändert beibehält. Das sind Fälle von sogenanntem falschen Gleichgewicht. Indem wir von Fällen sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit absehen, ist eine mechanische Analogie dafür eine Kugel auf einem Bergabhang, von welchem sie herabrollen könnte, wenn sie nicht durch Reibung daran gehindert wäre, oder eine auf einer horizontalen Stelle des Bergabhanges ruhende Kugel. Im letzteren Fall kann die Kugel durch einen äußerst kleinen Anstoß zum Herabrollen, also zu einer äußerst großen Entfernung von der Gleichgewichtslage gebracht werden. Ebenso kann durch eine äußerst kleine chemische Einwirkung in einem falschen chemischen Gleichgewicht eine äußerst große Substanzmenge zur chemischen Reaktion gebracht werden. Das ist der Fall der sogenannten katalytischen Reaktionen.

*Photochemische Wirkungen erster und zweiter Art.*

14. Photochemische Wirkungen können nun entweder eine Abnahme oder eine Zunahme der freien Energie bewirken, d. h. das beanspruchte System seiner Gleichgewichtslage nähern oder es von ihr entfernen. Ersteres ist offenbar nur möglich in Fällen falschen Gleichgewichts, letzteres sowohl in Fällen wahren wie falschen Gleichgewichts. Ich habe die erstgenannten Vorgänge photochemische Wirkungen erster Art, die letztgenannten photochemische Wirkungen zweiter Art genannt.

*Sekundäre Prozesse bei Wirkungen zweiter Art.*

15. Betrachten wir zuerst die Wirkungen zweiter Art. In diesem Fall müssen die primäre und die sekundäre Wirkung von gleicher Größenordnung sein. Nehmen wir z. B. den Fall der Ozonisierung des Sauerstoffs, so ist als primäre Reaktion die Spaltung von  $O_2$  in  $O + O$ , als sekundäre Reaktion die Anlagerung je eines  $O$ -Atoms an eine  $O_2$ -Molekel anzunehmen. Die Spaltung einer  $O_2$ -Molekel liefert also zwei  $O_3$ -Molekeln.

*Sekundäre Vorgänge bei Wirkungen erster Art.*

16. Anders verhält es sich bei den Wirkungen erster Art. Auch hier können primäre und sekundäre Reaktionen von gleicher Größenordnung

<sup>1)</sup> *J. Stark, Phys. Zeitschr.* 9, 898, 1908.

<sup>2)</sup> *E. Vogel, Wied. Ann.* 43, 470, 1891.

sein; es kann aber auch durch eine äußerst kleine primäre Wirkung eine äußerst große Substanzmenge sekundär zur chemischen Reaktion gebracht werden. Endlich sind Fälle möglich, welche zwischen diesen beiden Extremen liegen. Diese verschiedenen Fälle kommen in der Natur vor.

#### Beispiele:

##### 1. Photolyse des reinen Ammoniaks.

17. Nehmen wir als ersten Fall die photochemische Spaltung des Ammoniaks in die Elemente unter gewöhnlichen Verhältnissen des Drucks und der Temperatur. Da hier beim wahren Gleichgewicht Ammoniak nur um ungefähr 2% dissoziiert ist, so ist die Photolyse des reinen Ammoniaks eine Wirkung erster Art, die Photolyse des zur Hälfte dissoziierten Ammoniaks eine Wirkung zweiter Art. Die spezifische photochemische Wirkung in bezug auf die Endprodukte wird aber in beiden Fällen gleich groß gefunden.

##### 2. Photochemische Desozonisierung.

18. Ähnlich verhält es sich bei der photochemischen Desozonisierung von Ozonlösungen kleiner Konzentration. Dagegen wurde die spezifische photochemische Wirkung in bezug auf das Endprodukt  $O_2$  bei höheren Konzentrationen größer, und zwar bis zum 30-fachen wachsend, gefunden. Man kann dieses Verhalten durch die große Wärmetönung bei der Vereinigung der von  $O_3$  abgespaltenen O-Atome zu  $O_2$ -Molekeln erklären, indem die letzteren bei ihrer Bildung eine so große kinetische Energie erhalten, daß sie benachbarte  $O_3$ -Molekeln beim Zusammenstoß mit ihnen zu desozonisieren vermögen.

##### 3. Chlorknallgas, katalytische Lichtreaktionen.

19. Betrachten wir endlich die photochemische Chlorwasserstoffbildung aus Chlorknallgas, so werden hier nach einer Schätzung von *Bodenstein*<sup>1)</sup> durch ein absorbiertes Quantum über eine Million von Chlorwasserstoffmolekeln gebildet. Hier haben wir also einen Fall echter katalytischer Lichtreaktion.

Diese Reaktion wurde im Jahre 1808 von *Gay-Lussac* und *Thénard* entdeckt, von *Draper* zur Messung der Intensität der wirksamen Strahlen benutzt, und ist seit *Bunsen* und *Roscoe* der klassische Fall der Photochemie geworden. Diese Forscher leiten ihre Untersuchungen im Jahre 1855 mit den Worten ein: „Photochemische Messungen, die auf mehr als Schätzung Anspruch machen, sind mit Schwierigkeiten so erheblicher Art verbunden, daß man bisher auf jede Einsicht in die Gesetze der chemischen Wirkung des Lichts hat Verzicht leisten müssen.“ Dieser Ausspruch wird illustriert durch die Tatsache, daß die Photolyse des Chlorknallgases weder von *Bunsen* und *Roscoe* noch von den zahlreichen Forschern klargestellt ist, die sich nach ihnen mit dem Gegenstand beschäftigt haben, unbe-

schadet der großen Förderung, welche der Photochemie aus diesen Untersuchungen erwachsen ist. Die experimentelle Schwierigkeit liegt darin, daß hier sehr kleine Verunreinigungen einen sehr großen Einfluß haben, indem z. B. nach *Bunsen* und *Roscoe* eine Beimengung von 5‰ Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit auf den zehnten Teil herabsetzt. Hierdurch erklären sich die zahlreichen Widersprüche in den Angaben verschiedener Beobachter. Auch die von *Bunsen* und *Roscoe* entdeckte Tatsache, daß die photochemische Wirkung auf Chlorknallgas vom Beginn der Bestrahlung an in einer von ihnen als Induktionsperiode bezeichneten Zeit langsam zu ihrem definitiven Wert ansteigt, beruht nach neueren Versuchen auf Verunreinigungen, welche in der Induktionsperiode fortgeschafft werden<sup>1)</sup>.

Die Auffassung dieser Reaktion als einer katalytischen macht den großen Einfluß kleiner Beimengungen verständlich, die zwar klein sind im Vergleich zur Chlorknallgasmenge, aber keineswegs klein gegen die Menge des Katalysators. Daß dieser nur in sehr kleinen Mengen sich bildet, geht daraus hervor, daß man ihn chemisch bisher nicht fassen können. In bezug auf seine Natur ist zuerst die Frage zu stellen, ob er in reinem Chlorknallgas entsteht oder ob eine fremde Beimengung dazu erforderlich ist. Nach den meisten der vorliegenden Angaben soll für die Reaktion die Gegenwart von Wasserdampf erforderlich sein und der Vorlesungsversuch, bei welchem man Chlorknallgas in Glaskugeln durch Belichtung zur Explosion bringt, mit trockenem Gas nicht gelingen. Dagegen soll nach neueren Versuchen von *Dux* und *Bodenstein*<sup>2)</sup> ein Wasserdampfdruck zwischen 0,004 und 2,3 mm keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Vielleicht rühren diese Widersprüche daher, daß die Wirkung des Wasserdampfes von der Reinheit des Chlorknallgases abhängt. *Dux* und *Bodenstein* haben vor Beginn der Versuche ihren Apparat einen Monat lang mit Chlorknallgas ausgewaschen. Bei dieser Unsicherheit der experimentellen Grundlagen scheint es verfrüht, eine Hypothese zu machen. Übrigens dürften sich die katalytischen Lichtreaktionen für photochemische Fundamentalversuche, bei welchen es sich allein um die primäre Lichtwirkung handelt, nicht eignen, da diese durch die sekundären Reaktionen gänzlich verdeckt wird.

##### Photochemische Ausbeute.

20. Wir haben bisher nur die umgesetzte Stoffmenge in Betracht gezogen. Aus ihr und der Wärmetönung des Gesamtprozesses erhält man da, wo die Strahlung potentielle chemische Energie erzeugt, den Bruchteil der absorbierten Strahlung, welcher in chemische Energie entsprechend

<sup>1)</sup> *D. L. Chapman* und *C. H. Burgess*, Proc. Roy. Soc. London 74 A, 400, 1905.

<sup>2)</sup> *M. Bodenstein* und *W. Dux*, Zeitschr. phys. Ch. 85, 318, 1913.

<sup>1)</sup> *M. Bodenstein*, Zeitschr. phys. Ch. 85, 351, 1913.