

Valeton<sup>18)</sup> annehmen möchte, die V. G. gleicher Flächen für Wachstum und für Lösung unter sonst gleichen Bedingungen identisch sind. Bei der oben erwähnten Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverhältnisse vom Übersättigungsgrad und den bisherigen Messungen bei starken Untersättigungen kann dies kaum erwartet werden.

Gerade die letzten Versuche zeigen deutlich, wie die Grundlagen der Johnsonschen Theorie richtig sein müssen und wie diese uns weiterhin zu führen imstande ist. So umfangreich aber auch das bisher auf Grund dieser Experimente gesammelte Material erscheinen mag, so genügt es doch erst gerade, um sich qualitative Vorstellungen über das Zustandekommen der so stark verschiedenen V. G. zu machen. Bekanntlich genügt zu einer quantitativen Reaktionsgleichung keinesfalls die von Noyes-Nernst aufgestellte Diffusionstheorie, nach der die Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenze Kristall-Lösung unendlich schnell erfolgen soll<sup>19)</sup>. Auch die Berthoudsche Formulierung<sup>20)</sup>, das ist dieselbe, die Valeton<sup>21)</sup> neuerdings wieder verwendet, kann trotz ihrer Brauchbarkeit für die Diskussion der zugrunde zu legenden Verhältnisse nicht genügen. Berthoud nimmt wie der Verf. eine von Flächenart zu Flächenart verschiedene „Reaktionsgeschwindigkeit“ der Gitternetzebene mit der Lösung an. Dadurch ist die z. B. beim Wachstum in der Übersättigung  $C_2$  an der Fläche angreifende „wirksame“ Übersättigung  $C_1$  von Form zu Form verschieden. Man erhält daher einen stationären Zustand zwischen Verbrauch durch Anlagerung und Zustrom durch Diffusion und leitet sehr einfach ab, daß die V. G. sein muß<sup>22)</sup>:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{s + \frac{D}{k}} (C_2 - C_0), \text{ wo } D \text{ der Diffusionskoeffizient, } s \text{ die}$$

Dicke der (jedenfalls schon in mäßig gerührter Lösung unter 0,0001 mm dünnen) am Kristall an allen Flächen gleichmäßig vorhandenen Schicht, in der Stofftransport nur durch Diffusion, nicht durch Rührung oder Konvektion, erfolgt.  $k$  soll der „Reaktionskoeffizient“ einer Flächenart sein, d. h. die Geschwindigkeit der Anlagerung soll stets proportional der „wirksamen“ Übersättigung sein.  $C_2$  ist die in der Lösung außerhalb der Diffusionsschicht vorhandene Übersättigung,  $C_0$  die Sättigungskonzentration. Für Lösungsvorgang ist Entsprechendes einzusetzen.

Gegen die Richtigkeit der einfachen Proportionalität<sup>23)</sup> der V. G. mit der Übersättigung spricht das oben erwähnte experimentelle Ergebnis, daß die Verhältnisse der V. G. zweier Flächenarten mit variabler Übersättigung durchaus nicht konstant sind, vielmehr ganz empfindlich schwanken. Ehe wir daher in den Besitz von Zahlenwerten für „ $k$ “, d. i. die von uns so sehr gesuchte „Kristallisierungskraft“ kommen, muß noch sehr viel experimentelles Material bei genau bestimmten konstanten Über- oder Untersättigungen, Temperaturen, Rührbedingungen ( $s$  in der Formel) gesammelt werden. Auch

<sup>18)</sup> J. J. P. Valeton, Ztschr. f. Krist. 60, 1 [1924].

<sup>19)</sup> Vgl. hierzu K. Spangenberg, Ztschr. f. Krist. 59, 386 ff. [1924], sowie diese Ztschr. 36, 510 [1923].

<sup>20)</sup> A. Berthoud, Journ. Chim. phys. 10, 634 [1912].

<sup>21)</sup> J. J. P. Valeton, Ztschr. f. Krist. 59, 388 ff. [1924].

<sup>22)</sup> Weil der Zustand stationär sein soll, muß sein

$$\frac{dx}{dt} = k (C_1 - C_0) = \frac{D}{s} (C_2 - C_1).$$

Durch Eliminieren von  $C_1$  erhält man die oben gebrachte Formulierung.

<sup>23)</sup> H. C. Burger (Dissert. Utrecht 1918: Oplossen en groeien van Kristallen) hat für schwerlösliche Substanzen zu beweisen versucht, daß „ $k$ “ eine von der Konzentration unabhängige Konstante sei. Dieser Beweis ist anfechtbar; eine Übertragung auf leichter lösliche Substanzen ist offenbar überhaupt nicht stathalt.

die bisher nur als gering festgestellte Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Konzentration und Temperatur wird von Fall zu Fall mit neuen Methoden geprüft werden müssen<sup>24)</sup>.

Qualitativ ist natürlich schon jetzt zu sagen, daß die Kräfte, die die Reaktion zwischen Gitternetzebene und Lösung in ständigem dynamischen Austausch betreiben, dieselben sind wie die, die die Einzelbausteine der Kristallgitter zusammenhalten, also zum mindesten bei Ionengittern einfachen elektrischen Anziehungs- und Abstoßungskräften entsprechen. Die Verschiedenheit des „ $k$ “ für verschiedenartige Netzebenen läßt sich zwar qualitativ sodann verstehen, sie kann aber wie die Ergebnisse bei Alaun und bei Natriumchlorid zeigen nicht in quantitativer Weise durch die Netzdichte allein (Bravais), auch nicht mit Valeton<sup>25)</sup> durch die Art der Ionenverteilung allein gegeben sein. Auch die scheinbar so einleuchtenden Vorstellungen von Niggli<sup>26)</sup> dürften nach der geringen V. G. des (210) beim Steinsalz nicht die alleingültige Annahme für die Abstufung der V. G. enthalten. Es scheint, daß allen diesen Vorstellungsarten, die eine Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeiten erläutern wollen, ein und derselbe Fehler anhaftet: Sie gehen nur von dem Gitter allein aus und berücksichtigen nicht den Zustand, der den Netzebenen in der Lösung gegenübertritt. Der Vortr. hat bereits früher<sup>27)</sup> die Ansicht ausgesprochen, daß der elektrostatische Zustand in der Lösung, die „Hydratation“ der Ionen, der Polarisationszustand des Wassers an Netzebenen, die mit gleicher Ladung besetzt sind, sowie die Dimensionen des mittleren Abstandes der Ionen in der Lösung ein bedeutungsvolles Moment bilden müssen, das gleichzeitig mit den strukturellen Verschiedenheiten die beobachtbaren Unterschiede der V. G. bedingt. Wenn dies richtig ist, — die bisherigen Ergebnisse sprechen in keinem Punkte dagegen — dann steht allerdings noch ein weiter Weg bis zum quantitativen Verständnis der verschiedenen V. G. bevor. Das Experiment muß diesen Weg geschickt zu ebnen suchen. Dann werden uns weitere Geheimnisse der „Kristallisierungskraft“ offenbar werden.

[A. 31.]

## Die Größe der Energiequanten im Vergleich zu den bei chemischen Reaktionen freiwerdenden Energiemengen.

Von Dr.-Ing. HERMANN MAYER, Düsseldorf.  
(Eingeg. 30. Nov. 1925.)

Bei der grundlegenden Bedeutung, die die zur Quantentheorie gewordene Quantenhypothese bereits heute für große Zweige der Chemie z. B. die Photochemie hat und noch weiterhin durch die Entwicklung der an das Bohrsche Atommodell, das ja unmittelbar aus ihr hervorgegangen ist, anknüpfenden Vorstellungen und Theorien gewinnen wird, erscheint es erwünscht, diese bisher fast nur von Physikern gehandhabte fruchtbare Theorie auch dem Verständnis des Chemikers näher zu bringen.

Voraussetzung dafür, daß man mit dem Begriff

<sup>24)</sup> Sollte die bei besseren Versuchshaltungen beabsichtigte Nachprüfung der Experimente von S. Taber (Amer. J. of science 41, 532 [1919]) deren Richtigkeit ergeben, so dürfte neben den obengenannten Faktoren, die bereits in der von Lösungsgenossen freien, reinen Lösung eine Änderung der „Tracht“ herbeizuführen vermögen, außerdem noch die bislang als geringfügig betrachtete Abhängigkeit der Löslichkeit von dem Druck (allseitigem und einseitigem) nicht außer Betracht gelassen werden.

<sup>25)</sup> J. J. P. Valeton, Phys. Ztschr. 21, 606 [1920].

<sup>26)</sup> P. Niggli, Z. anorg. Ch. 110, 58 [1920].

<sup>27)</sup> K. Spangenberg, Ztschr. f. Krist. 59, 390 ff. [1924].

Elementarquantum der Energie, kurz Quant genannt, soweit das überhaupt schon möglich ist, eine klare Vorstellung verbinden kann, ist, daß man imstande ist, sich von der Größe oder der Größenordnung dieser kleinsten Energieteilchen ein Bild zu machen. Ein Hilfsmittel hierzu wollen die nachfolgenden Zeilen an Hand einer anschaulichen Tabelle darbieten.

Nur durch Vergleich mit bekannten Größen lassen sich unbekannte veranschaulichen. So seien hier als Vergleichsobjekte die jedem Chemiker geläufigen Wärmetönungen chemischer Reaktionen gewählt. Maßeinheit sei die Grammcalorie. Die sehr kleinen Energiemengen der Energiequanten geben natürlich, in Calorien ausgedrückt, ohne weiteres noch kein anschauliches Bild. Wir wollen daher hier dieselbe Methode anwenden, die der Chemiker benutzt, um die bei chemischen Umsetzungen auftretenden Energiemengen darzustellen. Bei jedem einzelnen an einer Reaktion beteiligten Molekül kommen ja auch nur sehr kleine freiwerdende Energiemengen in Frage. Man hat sich hier bekanntlich so geholfen, daß man die Energiemengen auf Mole statt auf Moleküle bezog, also die Energiemenge mit der Avogadroschen Zahl  $N = 6,064 \cdot 10^{23}$  multiplizierte. In derselben Weise wollen wir die Größe der Energiequanten uns dadurch anschaulicher machen, daß wir ihren Wert mit  $N$  multiplizieren. Durch Vergleich mit bekannten Wärmetönungen wird sich so der Chemiker eine Vorstellung von der Größe der Energiequanten machen können. Er braucht ja nur rückwärts die Reaktion zwischen den einzelnen Molekülen sich vorzustellen und die Größe der Quanten mit den pro Molekül freiwerdenden Energiemengen zu vergleichen<sup>1)</sup>.

Die Größe der Energiequanten ist nach Planck der Wellenlänge  $\lambda$  der in Rede stehenden Strahlung umgekehrt proportional, oder der Schwingungszahl  $\nu$  pro Sek. (Lichtgeschwindigkeit/Wellenlänge) direkt proportional, ist also gleich  $h\nu$ , wobei  $h = 6,54 \cdot 10^{-27}$  Erg · Sek. die universelle Planck'sche Konstante<sup>2)</sup> bedeutet. Das Produkt  $N \cdot h\nu$  ist dann die Größe, die sich mit der Wärmetönung chemischer Reaktionen vergleichen läßt.

Die nebenstehende Tabelle gibt demgemäß zu jeder Wellenlänge  $\lambda$  (in Tausendstel Millimetern) und Schwingungszahl  $\nu$  ( $= 3 \cdot 10^{14}/\lambda$ ) die zugehörigen Werte  $N \cdot h\nu$  in Grammcalorien an<sup>3)</sup>. Zur Umrechnung Erg/Calorien diente der Faktor  $2,387 \cdot 10^{-8}$ , so daß sich ergibt:

$$N \cdot h\nu = 0,9467 \cdot 10^{-10} \cdot \nu = 28401/\lambda \text{ cal.}$$

In der letzten Spalte sind für die betreffenden Wellenlängen die Anregungsspannungen  $V$  (in Volt) angegeben, das sind diejenigen Spannungen, die zur Beschleunigung eines Elektrons mindestens angewendet werden müssen, um diesem (Ladung  $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$  elektrostatische Einheiten) die Energie eines Elementarquants  $h\nu$  zuzuführen. Sie spielen namentlich bei Elektronenstoßversuchen eine Rolle und errechnen sich leicht aus der Beziehung:

$$e \cdot V = h\nu, \quad V = 1,234/\lambda.$$

Die Tabelle beginnt mit den langwelligen, in der drahtlosen Telegraphie gebrauchten Strahlen, von denen die Wellenlänge 1 km beliebig herausgegriffen wurde. Die dazu angegebenen Werte für  $N \cdot h\nu$  und  $V$  sollen nur zum Vergleich dienen. Eine reelle Bedeutung kommt ihnen vorläufig nicht zu, da kein Anhaltspunkt

<sup>1)</sup> Von der noch strittigen räumlichen Größe der Quanten soll hier nicht die Rede sein.

<sup>2)</sup> Ihre Dimension ist Energie  $\times$  Zeit = Wirkung, sie wird daher auch das Wirkungsquantum genannt.

<sup>3)</sup> Die Wellenzahlen (Wellen pro Zentimeter) erhält man aus den Schwingungszahlen leicht durch Division durch die Lichtgeschwindigkeit  $3 \cdot 10^{10}$  cm.

für die Anwendbarkeit der Quantentheorie in ihrer heutigen Form auf dieses Wellenlängengebiet vorliegt.

Betrachten wir nun in Spalte 4 der Tabelle<sup>4)</sup> die Größen der mit der Avogadroschen Zahl multiplizierten Energiequanten in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge, so finden wir, daß das Elementarquantum der Energie im Gebiet der ultraroten Strahlen meist

	Wellenlänge $\lambda$ in $\mu = 10^{-4}$ cm	Schwingungszahl $\nu$ pro Sek.	$N \cdot h\nu$ in Grammcal.	Anregungsspannung $V$ in Volt
Elektrische Wellen	$10^6$	$3 \cdot 10^6$	$28 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-9}$
Ultrarot	50	$600 \cdot 10^{10}$	568	0,0247
	20	$1500 \cdot 10^{10}$	1420	0,0617
	10	$3000 \cdot 10^{10}$	2840	0,1234
	8	$3750 \cdot 10^{10}$	3550	0,1543
	6	$5000 \cdot 10^{10}$	4734	0,2057
	4	$7500 \cdot 10^{10}$	7100	0,3085
	2	$15000 \cdot 10^{10}$	14200	0,617
	1	$30000 \cdot 10^{10}$	28401	1,234
Y-Linie . . .	0,900	$33333 \cdot 10^{10}$	31556	1,367
X-Linie . . .	0,850	$35294 \cdot 10^{10}$	33412	1,452
Z-Linie . . .	0,822	$36497 \cdot 10^{10}$	34551	1,501
Rot	0,800	$37500 \cdot 10^{10}$	35501	1,533
Kaliumlinie .	0,7699	$38966 \cdot 10^{10}$	36889	1,603
A-Linie . . .	0,7600	$39474 \cdot 10^{10}$	37370	1,624
	0,7500	$40000 \cdot 10^{10}$	37868	1,645
	0,7200	$41667 \cdot 10^{10}$	39445	1,714
	0,7000	$42857 \cdot 10^{10}$	40572	1,763
B-Linie . . .	0,6870	$43668 \cdot 10^{10}$	41340	1,796
C-Linie . . .	0,6563	$45711 \cdot 10^{10}$	43274	1,880
Quecksilberl.	0,6152	$48764 \cdot 10^{10}$	46164	2,006
	0,6000	$50000 \cdot 10^{10}$	47335	2,057
Gelb D-Linie . . .	0,5890	$50933 \cdot 10^{10}$	48218	2,095
	0,5700	$52632 \cdot 10^{10}$	49827	2,165
	0,5500	$54546 \cdot 10^{10}$	51638	2,244
E-Linie . . .	0,5270	$56926 \cdot 10^{10}$	53891	2,342
Grün	0,5100	$58823 \cdot 10^{10}$	55687	2,420
	0,5000	$60000 \cdot 10^{10}$	56802	2,468
F-Linie . . .	0,4861	$61714 \cdot 10^{10}$	58425	2,539
Blau	0,4700	$63830 \cdot 10^{10}$	60427	2,626
G-Linie . . .	0,4500	$66667 \cdot 10^{10}$	63113	2,742
	0,4308	$69637 \cdot 10^{10}$	65925	2,864
	0,4200	$71428 \cdot 10^{10}$	67620	2,938
	0,4100	$73172 \cdot 10^{10}$	69270	3,010
Violett H-Linie . .	0,3968	$75605 \cdot 10^{10}$	71575	3,110
	0,3900	$76923 \cdot 10^{10}$	72823	3,164
Ultraviolet	0,3720	$80646 \cdot 10^{10}$	78347	3,317
M-Linie . . .	0,3441	$87184 \cdot 10^{10}$	82538	3,586
O-Linie . . .	0,3000	$100000 \cdot 10^{10}$	94670	4,113
	0,250	$120000 \cdot 10^{10}$	113604	4,936
	0,220	$136990 \cdot 10^{10}$	129680	5,635
	0,200	$150000 \cdot 10^{10}$	142005	6,170
	0,180	$166670 \cdot 10^{10}$	157780	6,856
	0,160	$187500 \cdot 10^{10}$	177500	7,713
	0,140	$214000 \cdot 10^{10}$	202860	8,814
	0,120	$250000 \cdot 10^{10}$	236870	10,283
	0,100	$300000 \cdot 10^{10}$	284010	12,340
Röntgenstrahlen	0,001	$30 \cdot 10^{10}$	28401000	1234

kleiner ist, als die bei chemischen Reaktionen üblichen Wärmetönungen (pro Molekül), daß die Quanten im sichtbaren Gebiet von derselben Größe wie die Wärmetönungen sind, im Ultraviolet aber wesentlich größer sind als jene. Das Energiequantum der Röntgenstrahlen übertrifft die Wärmetönungen um das  $10^{10}$  fache.

Die Tabelle hat nun einen noch viel tieferen Sinn! Chemische Energie und Strahlungsenergie sind ineinander umwandelbar und die Umwandlung — mit ihr beschäftigen sich einerseits die Photochemie und andererseits die Lehre von der Chemiluminescenz — geht gerade in der Weise vor sich, daß jedem aufgenommenen oder abgegebenen Energiequantum die Umsetzung oder

<sup>4)</sup> In Kurvenform ist  $N \cdot h\nu$  als Funktion von  $\lambda$  dargestellt von W. Gerlach, Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie, Sammlung Vieweg, Heft 58, Seite 115.

zu mindest Anregung eines Moleküls entspricht: Einsteins Quantenäquivalenzgesetz<sup>5)</sup>. Als primärer Vorgang ist hiernach bei den photochemischen Reaktionen ein energieaufnehmender Prozeß anzunehmen. Sehr häufig tritt derselbe in Gestalt einer wohldefinierten endothermen chemischen Reaktion in die Erscheinung, z. B. als:

$$\begin{aligned} \text{Br}_2 &= 2 \text{Br} - 46\,000 \text{ cal} \\ \text{Cl}_2 &= 2 \text{Cl} - 57\,000 \text{ cal} \\ \text{H}_2 &= 2 \text{H} - 84\,000 \text{ cal} (?) \end{aligned}$$

an die sich dann die verschiedensten mehr oder weniger exothermen Folgereaktionen anschließen können.

Es ist nun leicht ersichtlich, daß nur solche Strahlen diese endothermen Primärreaktionen auslösen können, deren Energiequanten groß genug sind, um die in der Wärmetönung dargestellten Energiemengen den einzelnen Molekülen zu liefern, deren  $N \cdot h\nu$  also größer ist als die Wärmetönung der Reaktion. Wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, können bei den angeführten Reaktionen daher die kleinen Quanten des ultraroten und roten Lichtes niemals eine Wirkung ausüben, wenn die Strahlen auch in noch so großer Intensität angewandt würden, denn mehrere Quanten können sich nicht auf ein Molekül vereinigen. Das Licht der gelben Natriumlinie hat bereits genügend große Quanten ( $N \cdot h\nu = 48\,218 \text{ cal}$ ), um die Dissoziation des Brommoleküls in die Wege zu leiten, ist aber auf die andern Reaktionen, wenn nicht andere Energiequellen hinzukommen, ohne jeden Einfluß. Das Licht des äußersten Ultravioletts würde sämtliche angeführte chemische Reaktionen zur Durchführung bringen können — wenn es absorbiert wird. Licht, das nicht absorbiert wird, weil der betreffende Stoff in dem Spektralgebiet eben nicht gefärbt ist, kann auch keine Arbeit leisten. Absorption ist Voraussetzung für photochemische Wirkung! Die Absorption braucht aber nicht notwendigerweise von dem chemisch reagierenden Stoffe selbst getätigkt zu werden. Man kennt zahlreiche Fälle — einer von großer praktischer Bedeutung ist die Anwendung der durch einen roten oder gelben Farbstoff für dies Spektralgebiet empfindlich gemachten „sensibilisierten“ photographischen Platte —, in denen ein fremder das Licht absorbernder Stoff als Übermittler der Energie wirkt, da er selbst augenscheinlich nichts mit ihr anzufangen weiß.

Wenn die bestrahlte chemische Verbindung zu stabil ist, um von der Quantenenergie der betreffenden Strahlung zertrümmert oder zur Umsetzung angeregt zu werden, so wird die absorbierte Strahlung sich in Wärme umwandeln, das heißt die Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie der Moleküle erhöhen, wodurch dann exotherme Reaktionen beschleunigt werden können (auch ohne daß die Wärme durch Verteilung der Energie auf viele Moleküle schon messbar geworden wäre).

Der mittlere Wärmeenergieinhalt der Moleküle beträgt an und für sich bereits etwa  $3 R \cdot T$  bis  $12 R \cdot T = 6 \cdot T$  bis  $24 \cdot T \text{ cal}$  pro Mol, bei Zimmertemperatur also etwa 1800 bis 7200 cal. Das sind Werte von der Größe der Energiequanten des ultraroten Lichts. Für die eigentlichen photochemischen Reaktionen spielt demnach der Wärmeinhalt der Moleküle nur eine untergeordnete, wenn auch nicht zu vernachlässigende Rolle.

Nach diesen vergleichenden Betrachtungen wird nun mehr verständlich, weshalb gerade die Strahlen der Wellenlängen etwa  $0,8-0,2 \mu$  vorzugsweise chemische Wirkungen entfalten, die ultraroten Strahlen aber besonders als Wärmestrahlen in die Erscheinung treten. Daß unser Auge, dessen Tätigkeit ja auch auf photo-

<sup>5)</sup> Vgl. die Zusammenfassung „Fortschritte der Photochemie“, W. Meidinger, Z. ang. Ch. 38, 1029 [1925].

chemischen Reaktionen beruht, nur für das Gebiet bis  $0,4 \mu$  empfindlich ist, dürfte vielleicht damit zusammenhängen, daß die Natur gezwungen ist, zur alsbaldigen Zerstörung des Bildes die eingetretene photochemische Umwandlung rasch wieder rückgängig zu machen, und dies bei den — bildlich gesprochen — alles gleich kurz und klein schlagenden ultravioletten Strahlen mit größeren Schwierigkeiten verbunden ist, als bei den Strahlen des sichtbaren Gebiets. Die ultravioletten Strahlen werden schon in der Hornhaut, genau wie im Glas, absorbiert und in Wärme umgewandelt, ohne chemische Wirkung entfalten zu können.

Für den Chemiker wird aus der Betrachtung der Tabelle nun auch anschaulich geworden sein, wie es möglich ist, auf Grund der Quantentheorie sowohl aus photochemischen Untersuchungen, wie aus Elektronenstoßversuchen (bei denen unmittelbar die Anregungsspannung  $V$  abgelesen werden kann) Schlüsse auf die Größe von Wärmetönungen zu ziehen, die rein chemisch oft nicht fassbar sind oder nur mit großer Ungenauigkeit sich messen lassen<sup>6)</sup>.

Zum Schluß sei noch an einem vor kurzem von M. Bodenstein und H. Lütke Meyer<sup>7)</sup> untersuchten Beispiel rein qualitativ gezeigt, wie die verschiedenen Spektralgebiete entsprechend der Größe ihrer Quanten ganz verschiedene, sogar entgegengesetzte photochemische Wirkungen haben können. Die Bildung des Bromwasserstoffs aus Brom und Wasserstoff im Gasraum geht im Dunkeln erst bei Temperaturen von über  $250^\circ$  mit merkbarer Geschwindigkeit vor sich, durch Belichtung mit rotem bis grünem Licht aber wird die Bildungsgeschwindigkeit auf das 300fache beschleunigt, so daß in solchem Licht die Reaktion bereits bei  $180^\circ$  mit merkbarer Geschwindigkeit verläuft. Ultraviolettes Licht dagegen zerlegt den gebildeten Bromwasserstoff, da seine Quanten groß genug sind, um das recht stabile Molekül HBr zu zersprengen, wozu die Quanten des roten Lichts nicht ausreichen. Bei Belichtung mit ultravioletthaligem weißen Licht werden demnach die beiden photochemischen Reaktionen der Bildung und Zersetzung des Bromwasserstoffs miteinander wetteifern und nach einiger Zeit zu einer Art Gleichgewichtszustand<sup>8)</sup> führen. [A. 237.]

## Über Isolieröle.

Von Dr. HANS STÄGER.

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der A.-G. Brown, Boveri & Cie., Baden (Schweiz).

(Eingeg. 8. Nov. 1925.)

Anlässlich der Generalversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg wurde in der Fachgruppe für Brennstoff und Mineralölchemie auf Verlassung der Gemeinschaftsstelle für Schmiernittel des Vereins deutscher Eisenhüttenleute eine Diskussionsversammlung über Transformatoren- und Turbinenöle abgehalten. An derselben beteiligten sich Vertreter der Konstruktionsfirmen, Ölfachleute und vor allem Verbraucher solcher Öle. In dem einleitenden Referate betonte Baum, Düsseldorf, daß gerade auf diesem Gebiete in letzter Zeit von verschiedenen Seiten sehr viel gearbeitet wurde. Es sei aber nach seiner Auffassung fraglich, ob sich all die Mühe lohne.

<sup>6)</sup> Vgl. die zahlreichen Arbeiten von J. Franck und Mitarbeitern, z. B. G. Cario und J. Franck, Über die Zersetzung von Wasserstoffmolekülen durch angeregte Quecksilberatome, Z. f. Phys. 11, 161 [1922].

<sup>7)</sup> Z. physik. Ch. 114, 208 [1924].

<sup>8)</sup> Solche „Gleichgewichte“ sind u. a. von A. Coehn u. K. Stuckardt, Z. physik. Ch. 91, 722 [1916], genau untersucht worden.