

Reaktionen zur Folge hat: die Zersetzung von Ozon (18) und von Chlormonoxyd (19) oder die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff (20), die alle bei Zimmertemperatur flott vonstatten gehen. Hier handelt es sich aber um rein chemische Wirkungen der im Primärakt und im letzten Falle auch in einer Kettenreaktion gebildeten Chloratome, so daß diese Reaktionen für die reine Photochemie nicht so bedeutungsvoll sind, wie für die Erkenntnis des Mechanismus der Dunkelreaktionen.

Damit will ich schließen. Ich habe, wenn auch mehrfach, so doch immer nur ganz kurz, auf die Entwicklung unserer Kenntnisse vom Primärprozeß verwiesen, die wir der physikalischen Forschung verdanken. Aber auch diese kurzen Hinweise dürften erkennen lassen, wie in der Photochemie physikalische und chemische Forschung in gemeinsamer Arbeit tätig sein mußten, um das Bild zu schaffen, das ich versucht habe, zu zeichnen, ein Bild, das gewiß noch in tausend Einzelheiten verschleiert ist, das aber doch in großen Zügen ein stolzes Gebäude dieser Wissenschaft erkennen läßt. [A. 78.]

Literatur:

1. Emil Warburg, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1911, 746; 1912, 216.
2. Einstein, Ann. Physik (4) 37, 832 [1912].
3. Ch. Winther, Ztschr. wiss. Photochemie 11, 92 [1911].
4. Bodenstein, Ztschr. physikal. Chem. 85, 329 [1913].
5. Bodenstein u. Dux, ebenda 85, 297 [1913].
6. Sie ist nach inzwischen ausgeführten Messungen kleiner, maximal etwa 100 000 Molekeln je Quant.
7. Luther u. Forbes, Journ. Amer. chem. Soc. 31, 770 [1909].
8. Emil Warburg, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1918, 300.
9. Stern u. Volmer, Ztschr. wiss. Photochemie 19, 275 [1927].
10. Bodenstein u. Lieneweg, Ztschr. physikal. Chem. 119, 123 [1921].
11. Emil Warburg, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1916, 314.
12. Bodenstein, Ztschr. Elektrochem. 22, 53 [1916].
13. Nernst, ebenda 24, 335 [1919].
14. Faßbender, Ztschr. physikal. Chem. 62, 743 [1908].
15. Polanyi u. v. Bogdany, Ztschr. Elektrochem. 33, 556 [1927].
16. E. Böhm u. K. F. Bonhoeffer, Ztschr. physikal. Chem. 119, 396 [1926].
17. Weigert u. Kellermann, ebenda 107, 1 [1923].
18. Weigert, Ann. Physik (4) 24, 243 [1907]; Ztschr. Elektrochem. 19, 840 [1911].
19. Bodenstein u. Kistiakowski, Ztschr. physikal. Chem. 116, 371 [1925].
20. Bodenstein, ebenda 130, 422 [1927]. H. J. Schumacher, ebenda 129, 241 [1927].

Der photochemische Primärprozeß¹⁾.

Von Priv.-Doz. Dr. H. SPONER, Göttingen.

(Eingeg. 9. Juli 1930.)

Einleitung.

Es ist seit langem bekannt, daß Lichtstrahlung chemische Wirksamkeit besitzt. Das photochemische Tatsachenmaterial, das sich allmählich angesammelt hat, ist außerordentlich reichhaltig, finden doch in allen Aggregatzuständen photochemische Reaktionen statt, z. B. bildet das Studium des photographischen Prozesses heute ein nicht kleines Wissensgebiet für sich. Ferner sind unter den verschiedensten Gesichtspunkten photochemische Untersuchungen durchgeführt worden. Dieser Vortrag beschränkt sich auf die Photochemie der Gasreaktionen und — da es sich um eine Betrachtung vom physikalischen Standpunkte aus handelt — hier wiederum auf die primäre Stufe einer photochemischen Reaktion. Nur diese ist von der Lichtwirkung abhängig. Die übrigen Stufen, die sekundären Reaktionen, verlaufen für unseren Standpunkt ohne Besonderheit.

Das Gesetz, das die Grundlage für die moderne Photochemie bildet, das Einsteinsche Äquivalentgesetz²⁾, ist in dem vorstehenden Vortrage von Prof. Bodenstein ausführlich behandelt worden. Es enthält für photochemische Reaktionen mit einfachem Reaktionsmechanismus eine einfache Beziehung zwischen der Zahl der absorbierten Lichtquanten und der Zahl der umgesetzten Moleküle. Die meisten Lichtreaktionen sind zusammengesetzter Natur. Nur der „primäre“ Vorgang folgt dem Äquivalentgesetz.

I. Die Natur des photochemischen Primärprozesses.

Hinsichtlich der Natur der primären photochemischen Reaktion haben sich vor allem zwei Vor-

¹⁾ Vorgetragen am 26. Februar 1930 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Erlangen. Im Hinblick auf den vorstehenden Artikel von Herrn Prof. Bodenstein ist, um Wiederholungen zu vermeiden, das Manuskript etwas abgeändert worden.

²⁾ A. Einstein, Ann. Physik 17, 143 [1905]. J. Stark, Physikal. Ztschr. 9, 889 [1908]. A. Einstein, Ann. Physik 37, 332, 381 [1912].

stellungen herausgebildet. Nach der Auffassung von Warburg³⁾ und Nernst⁴⁾ besteht der Primärprozeß stets in der Aufspaltung der absorbierenden Moleküle in die Atome. Andererseits faßten Stern und Volmer⁵⁾ die der photochemischen Reaktion vorausgehende Lichtabsorption so auf, daß sie die Überführung eines Moleküls aus dem normalen in einen angeregten (energie-reicheren) Zustand bewirke. (Das entspricht teilweise den alten Stark'schen Anschauungen.)

Als Sekundärreaktionen würden bei Warburg und Nernst Umsetzungen durch Zusammenstöße der primären Reaktionsprodukte, der Atome, mit den übrigen Molekülen sich ausschließen.

Nach Stern und Volmer können die primär angeregten Moleküle zweierlei Schicksal erleiden. Entweder können sie beim Stoß zerfallen. Dabei ist es gleichgültig, ob sie mit den übrigen Molekülen oder fremden, zugesetzten Atomen oder Molekülen zusammenstoßen. Oder sie können beim Stoß mit den übrigen Molekülen chemisch reagieren.

Seitdem gewonnene physikalische Erkenntnisse über Bandenspektren und Molekülbau haben uns gelehrt, daß beide Auffassungen berechtigt sind.

II. Vorkommen der photochemischen Primärprozesse und Deutung der Energieverhältnisse.

Das man heute das Auftreten beider Typen einer Primärreaktion in den meisten Fällen direkt aus dem Absorptionsspektrum des Moleküls ablesen kann, ist eine Erkenntnis, die wir Franck⁶⁾ verdanken. Seine

³⁾ E. Warburg, Ber. d. Akad. d. Wissensch. 314 [1916]; Ztschr. Elektrochem. 26, 54 [1920]; 27, 133 [1921].

⁴⁾ W. Nernst, Ztschr. Elektrochem. 24, 335 [1918].

⁵⁾ O. Stern u. M. Volmer, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 19, 275 [1920].

⁶⁾ J. Franck, Trans. Faraday Soc. 21, Teil 3 [1925]; Ztschr. physikal. Chem. 120, 144 [1926].

Überlegungen können am einfachsten an Abb. 1 erläutert werden. Sie stellt die Verhältnisse bei der Kopplung der Änderung des Elektronensystems mit der Änderung der Schwingungsenergie dar. Das von Franck eingeführte Prinzip besagt, daß die Lichtabsorption primär einen Quantenübergang des Elektronensystems bewirkt, der praktisch so rasch erfolgt, daß während der Übergangszeit die schweren Atommassen ihre relative Lage zueinander nur unmerklich ändern. Dadurch wird dem Kern eine potentielle Energie übermittelt, die die bereits vorhandene vergrößert oder ver-

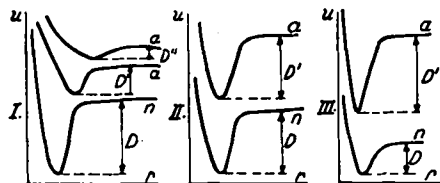


Abb. 1.

kleinert. Die Abb. 1 stellt nun die Abhängigkeit der potentiellen Energie U der Kerne von dem Kernabstand r dar. Im Diagramm I gibt die unterste mit n bezeichnete Kurve irgendeinen möglichen Verlauf der potentiellen Energie im Normalzustand des Elektronensystems an. Sie ist im Minimum, wenn das System nicht schwingt. Die Ruhelage der Atome des Moleküls ist durch den Abstand r -Minimum gegeben. Schwingt das Molekül um die Ruhelage, so steigt die potentielle Energie bei dem Teil der Schwingung, in dem die Atome nahe aneinander sind, schneller an als dort, wo sie sich in weiterem Abstände befinden. Trennen sich die beiden Atome des Moleküls auf Grund des Auseinanderschwingens, dann ist die potentielle Energie bis auf den Betrag der Dissoziationsarbeit gewachsen. (Durch Lichtabsorption ohne Elektronensprung nicht realisierbar.) Die Kurven a und a' stellen den Verlauf der potentiellen Energie in angeregten Zuständen dar. Beim Übergang zu diesen wächst hier der Kernabstand, die Schwingungsfrequenz nimmt ab (die Krümmung im Minimum wird kleiner), ebenso die Dissoziationsarbeit. Gehen wir in diesem Beispiel vom nichtschwingenden Molekül des Zustandes n aus und lassen plötzlich das Elektronensystem in den Zustand a übergehen, so gelangen wir auf den senkrecht über dem Minimum der Kurve n liegenden Teil der Kurve a . Er entspricht einer Energie des Systems, die bereits größer als die Dissoziationsarbeit D' ist. Das bedeutet eine Trennung des Moleküls in zwei Atome, die mit kinetischer Energie auseinanderfahren. Die Lichtabsorption, d. h. der Übergang vom Normalzustand in den angeregten Zustand, war mit so großer Änderung der Bindungskräfte verknüpft, daß eine Dissoziation in einem Elementarakt die Folge war.

Diagramm II veranschaulicht den Fall, daß die Anregung nur zu geringen Änderungen sowohl des Kernabstandes, wie der Schwingungsfrequenz und auch der Dissoziationsarbeit führt. In solchen Fällen bewirkt die Lichtabsorption primär keine Dissoziation, sondern nur eine Anregung des Moleküls.

Bei Molekülen, die einen Verlauf der potentiellen Energie nach Diagramm III haben, findet durch Lichtabsorption eine Verstärkung der Bindungskräfte im angeregten Zustand statt, denn der Kernabstand wird kleiner, die Schwingungsfrequenz und die Dissoziationsarbeit größer. In dem gezeichneten Beispiel wird man durch Lichtabsorption primär Molekülanregung erwarten.

Natürlich sind die eben besprochenen Typen nicht die einzig vorkommenden. Es können mancherlei spe-

zielle Fälle von Potentialkurven auftreten, z. B. solche, in denen sich die Kurven der beiden Zustände schneiden. Auf solche Besonderheiten kommen wir später noch einmal zu sprechen.

Wir wollen jetzt zu der Frage übergehen, wie man aus dem Absorptionsspektrum eines Moleküls die eben in der Abbildung besprochenen Verhältnisse ablesen kann, d. h. wir wollen aus dem Spektrum erkennen, ob das Molekül primär photochemisch zerlegt oder ob es nur angeregt wird.

1. Die photochemische Dissoziation in einem Elementarakt.

Nach Diagramm I von Abb. 1 ist der Übergang durch Lichtabsorption vom nichtschwingenden Normalzustand nach dem angeregten Zustand mit einer Dissoziation des Moleküls verbunden, wobei die beiden sich trennenden Atome mit kinetischer Energie auseinanderfliegen. Man wird daher in diesem Falle ein kontinuierliches Absorptionsspektrum erwarten. Dabei wollen wir die Potentialkurven so annehmen, daß auch vom schwingenden Normalzustand (falls er bei den Versuchstemperaturen vorhanden ist) ein Übergang ins Kontinuum erfolgt. Unsere erste Erkenntnis ist also: kontinuierliche Absorptionsspektren deuten auf eine primäre photochemische Dissoziation des Moleküls hin.

Wenn die Kurve a in Diagramm I etwas weiter links verläuft, so sind vom nichtschwingenden Normalzustand Übergänge nach den höheren Schwingungen des angeregten Zustandes bis zur schließlichen Dissoziation möglich. Das gleiche gelte für den schwingenden Normalzustand. Wir erwarten eine Reihe von Banden, die, da die Schwingungszustände eines Moleküls mit wachsender Quantenzahl näher aneinanderrücken, zu einer Grenze konvergieren, an die sich eine kontinuierliche Absorption anschließt. Ihr Beginn zeigt die einsetzende Dissoziation an. Unsere zweite Erkenntnis ist danach: Sehen wir eine Reihe von Absorptionsbanden nach einer Grenze konvergieren, an die sich kontinuierliche Absorption anschließt, so zeigt die Grenze den Beginn einer primären photochemischen Dissoziation an.

Es schließt sich jetzt ganz natürlich die Frage nach den Spaltungsprodukten dieser Dissoziation an. Sind es normale Atome, wie bei der thermischen Dissoziation? Oder sind sie angeregt oder etwa ionisiert? Auch hier hat Franck gezeigt, wie man aus dem Absorptionsspektrum eine Antwort erhalten kann. Wir betrachten zuerst ein Beispiel für eine Bandenkonvergenz mit anschließendem Kontinuum und gehen erst später auf die



Abb. 2.

kontinuierlichen Spektren ein. Abb. 2 zeigt in schematischer Darstellung das im Sichtbaren gelegene Jodabsorptionsbandenspektrum, das von dem nichtschwingenden Normalzustand ausgeht. Von jeder Bande ist nur die Kante eingetragen, da die Rotationen, die die Struktur der Einzelbande bedingen, für unsere Betrachtungen unwesentlich sind. Die Konvergenzstelle liegt bei 4995 Å, was einer Energie von 2,47 Volt entspricht. Die thermisch bestimmte Dissoziationsarbeit des Jodmoleküls ist 1,5 Volt. Entspricht die Konvergenzstelle einer Dissoziation des Jodmoleküls, so entsteht die Frage, in welcher Weise dabei die Überschußenergie von etwa 1 Volt ver-

wandt wird. Sie könnte zur Anregung eines Jodatoms dienen. Während der Normalzustand des Jods einem $2^2P_{3/2}$ -Term entspricht, kommt für das angeregte Atom nur der metastabile $2^2P_{1/2}$ in Frage, da der Grundterm jedes atomaren Halogenspektrums ein (verkehrtes) P-Dublett sein muß. Franck hatte die Differenz $2^2P_{3/2} - 2^2P_{1/2}$ zu 0,9 Volt abgeschätzt. Kurz darauf wurde sie von Turner⁷⁾ für die Halogene bestimmt und für Jod der Wert 0,937 Volt gefunden. Damit ist die Deutung der Konvergenzstelle sichergestellt. Es gibt übrigens noch weitere Beweise dafür. Dymond⁸⁾ hat bei Jod zeigen können, daß bei Bestrahlung mit entsprechenden Wellenlängen bis zur Konvergenzstelle Molekülfluoreszenz auftritt, dort aber verschwindet. Bonhoeffer und Farkas⁹⁾ wiesen eine Dissoziation durch Bestrahlung mit Licht jenseits der Konvergenzstelle durch das Auftreten des sogenannten Cleaning-up-Effektes nach, Turner¹⁰⁾ durch den Nachweis atomarer Jodabsorption, und Senftleben¹¹⁾ durch Änderung der Wärmeleitfähigkeit. Übrigens ist nicht notwendigerweise die Dissoziation an der Konvergenzstelle, also am Beginn des Kontinuums am stärksten. Es hängt durchaus von der Größe der Lockerung der Bindung beim Übergang vom normalen in den angeregten Zustand ab, in welchem Bereich die Dissoziation am wahrscheinlichsten ist. Bei Jod liegt das Maximum der Absorption 400 Å von der Konvergenzstelle entfernt, bei Brom 900 Å und bei Chlor gar 1400 Å¹²⁾.

Bandenkonvergenzen mit anschließenden Kontinua sind noch von Gibson und Ramsperger¹³⁾ im JCl, von Butkow¹⁴⁾ bei TiCl und von Leifson¹⁵⁾ bei O₂ beobachtet worden.

Es ist ohne weiteres einzusehen, daß uns derartige Absorptionsspektren eine ausgezeichnete Methode zur Bestimmung von Dissoziationswärmen in die Hand geben, sobald wir aus den Atomspektren die Energieniveaus der Spaltungsprodukte genau kennen und sobald wir wissen, in welche Atomzustände die einzelnen Molekülzustände bei Dissoziation übergehen.

Nicht immer entstehen bei der primären photochemischen Dissoziation ein normales und ein angeregtes Atom. Es können auch zwei normale Atome als Spaltungsprodukte auftreten. Es ist dies zwar bei keinem der bisher bekannten Beispiele einer Bandenkonvergenz mit anschließendem Kontinuum der Fall, doch verdanken kontinuierliche Absorptionsspektren ihre Entstehung in gewissen Fällen einer solchen Zerlegung. Damit kommen wir zu einer näheren Betrachtung der kontinuierlichen Absorptionsspektren.

Als Beispiel wähle ich das ultraviolette Absorptionsspektrum des Jodwasserstoffs, über dessen photochemisches Verhalten im vorangehenden Vortrage berichtet worden ist. Das Absorptionsspektrum der Halogenwasserstoffe ist u. a. von Coehn und Stuckardt¹⁶⁾ untersucht worden. Die neuesten Arbeiten darüber

stammen von Tingey und Gerke¹⁷⁾, und speziell über HJ von Bonhoeffer und Steiner¹⁸⁾. Diese beobachteten ein kontinuierliches Absorptionsspektrum mit einer langwelligen Grenze bei 3200 Å und schlossen auf eine Dissoziation des HJ in einem Elementarakt, ohne zu einer Entscheidung über die Verwendung der Überschußenergie zu kommen. Franck und Kuhn¹⁹⁾ nahmen an, daß sie zur Anregung des $2^2P_{1/2}$ -Zustandes des Jodatoms verbraucht wird. Dann berechnet sich die Dissoziationsarbeit: Energie der langwelligen Absorptionsgrenze entspr. 88 000 cal — Anregungsenergie des Jodatoms entspr. 22 000 cal = Dissoziationsarbeit des Jodwasserstoffs entspr. 66 000 cal. Der neueste thermochemische Wert ist 62 300 cal. Die Übereinstimmung ist so gut, daß an der Deutung des Prozesses kaum zu zweifeln ist.

Es fällt uns auf, daß bis auf das fehlende diskrete Bandenspektrum sich HJ genau so verhält wie Cl₂, Br₂, J₂ oder O₂, d. h. es wird primär photochemisch zerlegt in ein normales und ein angeregtes Atom. Das läßt vermuten, daß die Art seiner Bindung dieselbe ist wie in jenen Molekülen. Es zweifelt niemand daran, daß es sich bei diesen um homöopolare Bindung handelt. Das muß dann auch für HJ gelten. Und doch besteht ein Unterschied: Cl₂, Br₂ usw. haben kein elektrisches Moment, wohl aber besitzt HJ ein solches. Weil sie sich aber spektroskopisch gleich verhalten, faßt Franck sie alle unter dem Namen Atommoleküle zusammen im Gegensatz zu Molekülen, die sich aus Ionen zusammensetzen. Früher hatte man auch für HJ eine Ionenbindung vermutet, nach seinem photochemischen Verhalten muß es aber abgelehnt werden. Wie HJ werden sich auch HCl und HBr verhalten, doch sind ihre Absorptionsspektren noch nicht genau untersucht worden.

Ein gleiches Verhalten wie HJ zeigen AgJ, AgBr und die Thallohalogenide. Sie sind also im Gaszustande Atomverbindungen, während sie im festen Zustande Ionengitter haben.

Die Feststellung eines Kontinuums mit langwelliger Grenze ist übrigens nicht die einzige spektroskopische Untersuchungsart der besprochenen photochemischen Zersetzung dieser Moleküle. Man kann statt dessen auch das Auftreten der Atomfluoreszenz beobachten, falls es sich nicht um angeregte metastabile Terme handelt, denn die Moleküle trennen sich ja in Atome, von denen eins angeregt ist. Statt der langwelligen Absorptionsgrenze bestimmt man dann die Grenzwellenlänge, bei der noch Atomfluoreszenz auftritt. Dieses Verfahren ist besonders von Terenin²⁰⁾ benutzt worden. Er hat damit zuerst die photochemische Zerlegung eines Ionenmoleküls durch Lichtabsorption erreicht. Den Beweis, daß es sich um photochemische Dissoziation in einem Elementarakt handelt, erbrachte Kondratjew²¹⁾. Zur Untersuchung gelangten Dämpfe der Alkalihalogenide, die bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht eine Emission der Resonanzlinien der Alkaliatome ergaben. Das bedeutet, daß Elektronenübergänge vom Anion zu angeregten Zuständen des Kation vorkommen. Daraus wird man weiter schließen, daß auch Übergänge stattfinden werden, die zu zwei normalen Atomen führen, und zwar müssen es die ersten Dissoziationsstufen der Ionen-

⁷⁾ L. A. Turner, Physical Rev. 27, 397 [1926].

⁸⁾ E. G. Dymond, Ztschr. Physik 34, 553 [1925].

⁹⁾ K. F. Bonhoeffer u. L. Farkas, Ztschr. physikal. Chem. 132, 255 [1928].

¹⁰⁾ L. A. Turner, Physical Rev. 31, 983 [1928].

¹¹⁾ H. Senftleben u. E. Germer, Ann. Physik (5) 2, 847 [1929].

¹²⁾ H. Kuhn, Ztschr. Physik 39, 77 [1926].

¹³⁾ G. E. Gibson u. C. Ramsperger, Physical Rev. 30, 598 [1927].

¹⁴⁾ K. Butkow, Ztschr. Physik 58, 232 [1929].

¹⁵⁾ S. W. Leifson, Astrophysical Journ. 63, 73 [1926].

¹⁶⁾ A. Coehn u. K. Stuckardt, Ztschr. physikal. Chem. 21, 722 [1926].

¹⁷⁾ H. C. Tingey u. R. H. Gerke, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1838 [1926].

¹⁸⁾ K. F. Bonhoeffer u. W. Steiner, Ztschr. physikal. Chem. 122, 287 [1926].

¹⁹⁾ J. Franck u. H. Kuhn, Ztschr. Physik 43, 164 [1927].

²⁰⁾ A. Terenin, Ztschr. Physik 37, 98 [1926].

²¹⁾ V. Kondratjew, Ztschr. Physik 39, 191 [1926].

moleküle sein^{21a)}. Es sind zahlreiche Moleküle mit Ionenbindung untersucht worden, die das bestätigt haben.

Interessant ist, daß auch bei komplizierten Molekülen die Deutung primärer photochemischer Prozesse in einigen Fällen gelungen ist. Zum Beispiel haben Urey, Dawsey und Rice²²⁾ die primäre photochemische Zerlegung von H_2O_2 in 2OH , von denen eins angeregt ist, wahrscheinlich gemacht. Scheibe und Herzberg²³⁾ haben den photochemischen Dissoziationsprozeß bei den Methylhalogeniden studiert und eine Zerlegung in normale CH_3 -Moleküle und im $2^3\text{P}_{1/2}$ -Zustand angeregte Halogenatome gefunden. Bei der wahrscheinlichsten Dissoziation (Maximum der Absorption) trennen sich die Atome mit großer kinetischer Energie. Am Schluß dieses Teiles sei noch bemerkt, daß aus kontinuierlichen Spektren wohl Schätzungen, aber keine exakten Werte für Dissoziationsarbeiten gewonnen werden können im Gegensatz zu den aus Bandenkonvergenzen berechneten.

Noch eine dritte Erscheinungsform von Absorptionsspektren kann heute als durch einen photochemischen Primärprozeß entstanden gedeutet werden. Es handelt sich um die in der Literatur mit Prädissoziation bezeichnete Erscheinung. V. Henri²⁴⁾ hat zuerst beobachtet, daß im gleichen Elektronenbandensystem eines Moleküls sowohl scharfe Banden mit Feinstruktur wie diffuse Banden ohne solche auftreten können, d. h., daß bei gewissen Schwingungsniveaus eines Moleküls keine Rotationsquantelung mehr besteht. Auf Grund einer heute nicht mehr aufrechterhaltenen Deutung hat Henri dieser Erscheinung den Namen Prädissoziation gegeben. Überlegungen von Bonhoeffer und Farkas²⁵⁾ einerseits und de Kronig²⁶⁾ andererseits haben gezeigt, daß es sich um einen quantenmechanischen Effekt handelt. Nach der Quantenmechanik kommen in einem mechanischen System, in dem eine diskrete Reihe von Energieniveaus und eine kontinuierliche Folge von solchen möglich ist, mit gewisser Wahrscheinlichkeit Übergänge zwischen beiden vor.

In Molekülen ist sehr häufig eine solche Überlagerung eines diskreten durch ein kontinuierliches Termssystem vorhanden, z. B. liegen meistens alle oder doch viele Schwingungsniveaus der angeregten Elektronenzustände höher als die Dissoziationswärme des Grundzustandes, d. h. sie sind von dem kontinuierlichen Spektrum, das sich an die Folge der Grundschwingungsquanten anschließt, überlagert. Also würde man Prädissoziation als gewöhnlichen, häufig auftretenden Prozeß erwarten. Warum wird er nun so selten beobachtet? Eine Antwort erhält man wieder aus einer Anwendung des vorher besprochenen Franckschen Prinzips²⁷⁾, nach dem in äußerst kurzen Zeiten merkliche Kernabstandsänderungen und merkliche Änderungen der Relativgeschwindigkeit der Kerne aufeinander nicht vorkommen.

^{21a)} J. Franck, H. Kuhn u. G. Rollefson, Ztschr. Physik 43, 155 [1927].

²²⁾ H. C. Urey, L. H. Dawsey u. F. O. Rice, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1371 [1929].

²³⁾ G. Scheibe u. G. Herzberg, Ztschr. physikal. Chem., B. 7, 390 [1930].

²⁴⁾ V. Henri, Photochimie 1919; Structure des Molécules 1925.

²⁵⁾ K. F. Bonhoeffer u. L. Farkas, Ztschr. physikal. Chem. 134, 337 [1927].

²⁶⁾ R. L. de Kronig, Ztschr. Physik 50, 347 [1928]. Siehe auch G. Wentzel, Physikal. Ztschr. 29, 321 [1928]. E. Fues, Ztschr. Physik 43, 726 [1927].

²⁷⁾ J. Franck u. H. Sponer, Gött. Nachr. 1929, 241. G. Herzberg, Ztschr. Physik 61, 604 [1930].

Wir werden nur in solchen Fällen Prädissoziation erwarten dürfen, in denen ein dissoziierter Zustand des Moleküls existiert, dessen Kernabstand nicht wesentlich von dem des Molekülzustandes abweicht, aus dem die spontane Dissoziation vor sich geht. Abb. 3, die der erwähnten Arbeit von Herzberg entnommen ist, möge die Verhältnisse näher erläutern. Mit n ist die Potentialkurve des Grundzustandes bezeichnet, mit a die des angeregten Zustandes, zu dem durch Lichtabsorption Übergänge stattfinden sollen. Die a -Kurve wird geschnitten von der Potentialkurve irgendeines anderen Zustandes. Ihr Verlauf sei a' oder a'' . Wir werden nun die üblichen Absorptionsbanden mit Feinstruktur so lange sehen, bis wir zu Niveaus gelangen, die oberhalb des Schnittpunktes von a mit a oder a'' liegen (D und E). Von hier ab werden die Übergänge unscharfe Banden ergeben, da ein Teil der Moleküle nach Ausführung einer Halbschwingung von der Kurve a auf die Kurve a' oder a'' gerät und dort durch Auseinanderschwingen dissoziiert. Von diesen Stellen ab wird Prädissoziation beobachtet, und wir erkennen, daß man auch aus dem Unscharfwerden einer Bandenfolge auf das Einsetzen eines photochemischen Primärprozesses schließen kann. In unserem Beispiel wird die a -Kurve zweimal geschnitten an Stellen, die zum dissoziierten Zustand der a' - (bzw. a'' -) Kurve gehören. Übrigens müssen die Banden mit wachsender Schwingungszahl wieder schärfer werden. Wir nehmen nämlich an, daß strahlungslose Übergänge nur erfolgen, wenn das längs a schwingende Molekül dem Schnittpunkt sehr nahe kommt. Dann kommt für die Übergangswahrscheinlichkeit die Zeitdauer des Durchschwingens der kritischen Stelle in Frage. Diese nimmt vom Schnittpunkt mit wachsender Schwingungsenergie ab, mit ihr die Übergangswahrscheinlichkeit ins Kontinuum, die Banden werden wieder stärker. Direkte Übergänge von n nach a' (bzw. a'') ergeben nur kontinuierliche Spektren, wie aus den Kurven hervorgeht. Diese Überlegungen sind von Herzberg auf die von Henri und Rosen²⁸⁾ beobachteten Prädissoziationsspektren des Schwefels angewandt worden, ferner auf die von Scheibe und Herzberg²⁹⁾ untersuchte Absorption der Methylhalogenide.

Es sei noch bemerkt, daß auch aus dem photochemischen Prozeß der Prädissoziation auf die Größe der Dissoziationsarbeit geschlossen werden kann, wenn die Anregungen der Stoßprodukte bekannt sind. Doch erhält man nur obere Grenzwerte der Dissoziationswärmen. Erfolgt z. B. in Abb. 3 der Übergang von a nach a'' , so trennen sich die Moleküle mit einer kinetischen Energie, die dem Abstand der Ordinaten D und E entspricht. Die Dissoziationsarbeit wird in diesem Falle also zu hoch bestimmt. Übergänge, die zu höheren Werten als D (bzw. E) führen, haben, wie oben besprochen, eine geringere Wahrscheinlichkeit zu dissoziieren.

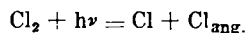
²⁸⁾ V. Henri, Structure des Molécules 1925. B. Rosen, Ztschr. Physik 43, 69 [1927]; 52, 16 [1928].

²⁹⁾ G. Scheibe u. G. Herzberg, l. c.

2. Beispiele für die verschiedenen Arten einer primären Photodissoziation.

a) Bandenkonvergenz mit anschließendem Kontinuum.

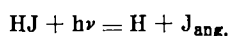
Hier ist das beste Beispiel die schon erwähnte Zersetzung der Halogene durch Licht. Der Primärprozeß ist z. B. für Chlor:



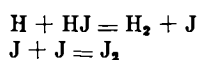
Im ganzen photochemisch untersuchten Spektralbereich, von der Bandenkonvergenzstelle bei 4785 Å³⁰⁾ bis zur Durchlässigkeitsgrenze des Quarzes ist der Primärprozeß die Dissoziation in einem Elementarakt³¹⁾. Der Unterschied bei Bestrahlung mit kurzen Wellen gegenüber längeren besteht lediglich darin, daß bei der primären Dissoziation die Partner eine hohe kinetische Energie erhalten.

b) Kontinuierliches Spektrum.

Ich nehme das bereits besprochene Beispiel der Jodwasserstoffzersetzung. Der Primärprozeß ist:



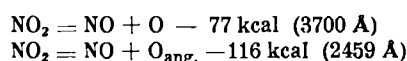
woran sich sekundär anschließen (siehe voranstehenden Vortrag):



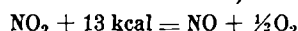
Die primäre Photodissoziation von HJ ist übrigens nicht nur durch die Deutung seines Absorptionsspektrums, sondern auch durch direkte Untersuchung von Bonhoeffer und Farkas³²⁾ sichergestellt. Sie wiesen auch bei niedrigsten Drucken merkliche Zersetzung anstatt Molekülfluoreszenz nach. Außerdem haben sie die Existenz freier Atome direkt durch Druckänderung sichergestellt.

c) Prädissoziation.

Ein Beispiel für ein Prädissoziationsspektrum liefert das NO₂³³⁾. Scharfe Banden mit Feinstruktur sind vom Sichtbaren bis 3700 Å beobachtet, von da ab sind sie breit und diffus. Eine zweite Serie beginnt bei 2596 Å und wird von 2459 Å ab unscharf. Die Deutung ist:



Die erste Gleichung steht in Übereinstimmung mit Versuchen von Norrish³⁴⁾, der bei Bestrahlung mit 3650 Å und kürzeren Wellenlängen pro absorbiertes Quant zwei Moleküle NO erhält. Übrigens errechnen Henri³⁵⁾ und Mecke³⁶⁾ aus der Zersetzung des NO₂ die Dissoziationsarbeit des O₂ zu 128 kcal = 5,6 Volt unter Zuhilfenahme der Reaktion³⁷⁾:



3. Molekülanregung als Primärprozeß.

Wir kommen nun zum zweiten Typus eines photochemischen Primärprozesses, der in einer Molekülanregung besteht. Auch diesen können wir aus dem Spektrum ablesen; es handelt sich hier um Fälle, die durch Diagramm II und III, Abb. 1, dargestellt werden.

³⁰⁾ H. Kuhn, l. c.

³¹⁾ H. Cordes u. H. Sponer, Ztschr. Physik, im Erscheinen.

³²⁾ K. F. Bonhoeffer u. L. Farkas, Ztschr. physikal. Chem. 132, 235 [1928].

³³⁾ V. Henri, Nature 125, 202 [1930].

³⁴⁾ R. G. W. Norrish, Journ. chem. Soc. London 761 [1927]; 1159, 1604 [1929].

³⁵⁾ R. Mecke, Ztschr. physikal. Chem. B. 7, 108 [1930]; siehe auch Naturwiss. 17, 996 [1929].

³⁶⁾ M. Bodenstein, Ztschr. physikal. Chem. 100, 68 [1922].

In den Spektren sieht man eine mehr oder minder lange Reihe von Banden, die entsprechend mehr oder weniger weit von der Konvergenzstelle entfernt sind, das Kontinuum fehlt ganz. Condon³⁷⁾ hat die Franck'schen Ideen theoretisch gefaßt und erweitert und mit ihrer Hilfe die beobachteten Intensitätsverteilungen in Banden erklären können. Auch aus diesen kann man, genau wie aus den Potentialkurven, entnehmen, um welchen photochemischen Primärprozeß es sich handelt, doch kann hier nicht näher darauf eingegangen werden. Als Erkenntnis wollen wir festhalten: Besteht das Absorptionsspektrum aus einer diskreten Bandenreihe ohne Konvergenz und Kontinuum, so kommt als photochemischer Primärprozeß Molekülanregung in Frage. Es sei hier kurz auf den Dissoziationsprozeß eingegangen, der stattfinden würde, wenn statt einer bloßen Anregung eine Zerlegung des Moleküls durch Lichtabsorption möglich wäre. Die Größe der Dissoziationsarbeit des Moleküls und die resultierenden Dissoziationsprodukte kann man nämlich bestimmen, indem man die Konvergenzstelle extrapoliert³⁸⁾. Natürlich müssen auch hier die Energiestufen der in Frage kommenden Atome bekannt sein, sowie aus theoretischen Überlegungen der Zusammenhang zwischen dem betreffenden Molekülzustand und den bei Dissoziation daraus entstehenden Atomzuständen. Die Bestimmung der Dissoziationsarbeit durch Extrapolation, die man z. B. ohne die eben erwähnten Kenntnisse aus den Schwingungsquanten des Grundzustandes, also aus einem Emissionsspektrum direkt bekommen kann, hängt mit ihrer Genauigkeit naturgemäß von der Größe der Extrapolation ab. Erfreulicherweise hat sich in vielen Fällen gezeigt, daß die Kurve, die die Schwingungsquanten in Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl darstellt, geradlinig verläuft. In solchen Fällen ist die Dissoziationsarbeit des betreffenden Zustandes einfach gegeben durch $\frac{\omega^2}{4b}$, wobei ω die Größe des ersten Schwingungsquants ist und b die Zahl cm⁻¹ ist, um die zwei benachbarte Schwingungsquanten verschieden sind. Schwierig ist nur, von Fall zu Fall zu entscheiden, ob man die Kurve für weit genug bekannt hält, um ihren linearen Verlauf bis zum Ende, d. h. bis zur Konvergenzstelle anzunehmen. Extrapoliert man eine nichtlineare ω_n -Kurve linear, so können grobe Fehler entstehen und sind schon entstanden. Im ganzen kann man aber sagen, daß das Verfahren der Extrapolation von Bandenkonvergenzen wesentlich zu einer Bereicherung unserer Kenntnisse über Dissoziationsarbeiten beigetragen hat und, wie es in der Natur der Sache liegt, gerade von solchen Molekülen, für die eine thermochemische Bestimmung nicht möglich ist.

Nach dieser kleinen Abschweifung kehren wir zu unserm photochemischen Primärprozeß zurück. Die angeregten Moleküle müssen nun, damit photochemische Wirkungen beobachtet werden, innerhalb der Lebensdauer ihres Anregungszustandes mit den übrigen Molekülen Zusammenstöße machen können. Sie können, wie schon früher erwähnt, dabei photochemisch dissoziieren, wenn ihre innere Energie größer als die Dissoziationsarbeit ist. Sie können aber auch bei einem Stoß einen Teil ihrer Energie in Form von Translationsenergie an das gestoßene Atom oder Molekül abgeben (Stoß zweiter Art). Auf diese Weise wird die Quantenenergie zerstreut. Da also verschiedene

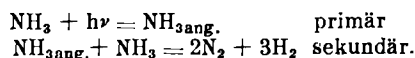
³⁷⁾ E. U. Condon, Physical Rev. 28, 1182 [1926].

³⁸⁾ R. T. Birge u. H. Sponer, ebenda 28, 260 [1926].

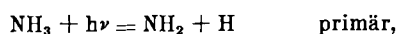
Verwendungsmöglichkeiten der Anregungsenergie bestehen, sollte man in diesem Falle eine kleinere Ausbeute an dissoziierten Molekülen, als nach dem Äquivalentgesetz zu erwarten ist, bekommen (siehe Vortrag Bodenstein). Erst wenn das aufgenommene Quant wesentlich größer als die Dissoziationsarbeit ist, sollte die Ausbeute der aus dem Äquivalentgesetz berechneten sich nähern, da trotz Dissipation noch genug Energie für die Dissoziation übrigbleibt. Wenn der Stoß nur zu ihrer Auslösung dient, kommt es übrigens für das Eintreten des photochemischen Prozesses nicht darauf an, mit welchem Atom oder Molekül das angeregte Molekül zusammenstößt. Es kann ruhig ein zugesetztes Fremdgas sein. Nur die Ausbeute kann davon abhängen. Bei sehr tiefen Drucken — geringe Stoßwahrscheinlichkeit — muß Molekülfluoreszenz auftreten, da das Molekül ohne Stoß innerhalb der Lebensdauer seine Energie reemittiert.

Hat ein angeregtes Molekül einen geringeren Energiebetrag aufgenommen, als der Dissoziationsarbeit entspricht, so kann ein Zusammenstoß eine Dissoziation des Moleküls in seine freien Atome nur hervorrufen, wenn der Fehlbetrag aus der thermischen Energie der Stoßpartner gedeckt wird. Eine Zerlegung des angeregten Moleküls unter gleichzeitiger Reaktion der Zerfallsprodukte mit den Stoßpartnern ist natürlich ebenfalls möglich, wenn der zur Dissoziation fehlende Energiebetrag aus der Wärmetönung der chemischen Reaktion entnommen werden kann.

Als Beispiel für einen solchen Fall, bei dem die Molekülanregung kleiner als die Dissoziationsarbeit ist, ist die Zersetzung des NH_3 in N_2 und H_2 angesehen worden, die von E. Warburg³⁹⁾ mit der Wellenlänge 2070 Å studiert wurde. Die Dissoziationsarbeit für den Prozeß $\text{NH}_3 = \text{N} + 3\text{H}$ beträgt etwa 265 kcal. Man kann folgenden Reaktionsverlauf annehmen:



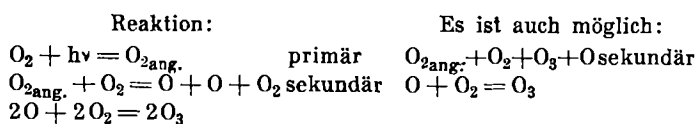
Nach neueren Untersuchungen von W. Kuhn⁴⁰⁾, Mitchell⁴¹⁾ und besonders von Bonhoeffer mit Farkas⁴²⁾ ist wahrscheinlicher



da hierzu die eingestrahle Energie ausreicht. Daß die Ausbeute < 1 ist, ist in beiden Fällen zu erklären. Der zweite Reaktionsverlauf ergibt sich aus der Deutung des NH_3 -Spektrums als eines Prädissoziationsspektrums.

Die Ozonbildung aus Sauerstoff verläuft wahrscheinlich nicht primär über eine Dissoziation des absorbierenden Moleküls, denn die Bandenkonvergenzstelle der bekannten Absorptionsbanden des O_2 liegt bei 1756 Å, entsprechend einer Energie von 7 Volt oder 162 kcal. Dort findet ein Zerfall in ein normales und ein angeregtes O-Atom statt. Die von Warburg⁴³⁾ eingestrahelten Wellenlängen betragen aber nur 2070 Å und 2537 Å, entsprechend 137 und 112 kcal. Wohl aber könnte das angeregte O_2 -Molekül durch Stoß zerfallen,

mindestens bei einer Bestrahlung von 2070 Å, denn die Dissoziationsarbeit des O_2 beträgt etwa 120 kcal.



Die nach dem Äquivalentgesetz geforderte Ausbeute 2 wird für diese Wellenlänge erreicht. Bei 2537 Å sinkt sie unter den theoretischen Wert.

Prinzipiell sehr ähnlich den besprochenen Vorgängen ist derjenige Fall, bei dem die Substanz, die den chemischen Umsatz erfährt, nicht selbst das Licht absorbiert. Das lichtabsorbierende Molekül wirkt nur als Sensibilisator. Wir nehmen Beispiele, bei denen die Energieübertragung mit sehr großer Wahrscheinlichkeit durch Stöße zweiter Art stattfindet, d. h. wir schließen von unserer Betrachtung diejenigen Fälle aus, in denen das absorbierende Molekül oder Atom an dem chemischen Prozeß selbst teilnimmt (siehe voranstehenden Vortrag). Man erhält so sensibilisierte photochemische Reaktionen, die eine vollkommene Analogie zu der von Franck und Mitarbeitern studierten sensibilisierten Fluoreszenz bilden. Hierher gehört die photochemische Zersetzung von Wasserstoff, die von Franck und Cario⁴⁴⁾ durch Zusammenstöße mit Hg-Atomen im 2^3P_1 -Zustand hervorgerufen wird. Die durch Bestrahlung mit λ 2537 Å primär angeregten Hg-Atome übermitteln diese Energie beim Zusammenstoß den Wasserstoffmolekülen. Diese können zerfallen, da die vom Hg absorbierte Energie größer als die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs ist. Natürlich wird auch hier nicht jeder Stoß zur Dissoziation führen, sondern außer der Reemission des Hg können auch stark schwingende H_2 -Moleküle entstehen⁴⁵⁾.

Die Sensibilisierung photochemischer Prozesse durch angeregten Hg-Dampf ist neuerdings auf eine große Zahl von Reaktionen ausgedehnt worden, doch kann hier nicht näher darauf eingegangen werden.

III. Umkehrung der photochemischen Primärprozesse.

Anregung von Lichtemission, zu der die Reaktionswärme von entstehenden Molekülen die Energie liefert, bedeutet nichts anderes als eine Umkehrung der photochemischen Prozesse. Wird die Reaktionswärme unter der Einwirkung eines Stoßes zur Anregung des frisch gebildeten Moleküls selbst benutzt, so haben wir die Umkehrung eines gewöhnlichen photochemischen Prozesses. Wird die Reaktionswärme des frisch gebildeten Moleküls durch Stoß an andere Moleküle (Atome) übertragen, so haben wir die Umkehrung der sensibilisierten photochemischen Reaktion vor uns. Beide Fälle entsprechen dem photochemischen Primärprozeß einer Molekülanregung.

Geht die Molekülbildung selbst unter Lichtemission vor sich, so bedeutet das eine Umkehrung des in einem Elementarakt verlaufenden photochemischen primären Dissoziationsprozesses. Ein Rekombinationsleuchten der Halogene ist von Kondratjew und Leipunsky⁴⁶⁾ beobachtet worden. Sie erhitzten die Dämpfe von Cl_2 , Br_2

³⁹⁾ E. Warburg, Akad. Ber. 1911, 746.

⁴⁰⁾ W. Kuhn, Compt. rend. Acad. Sciences 178, 708 [1924]; Journ. Chim. physique 23, 521 [1926].

⁴¹⁾ A. C. G. Mitchell, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2699 [1907].

⁴²⁾ K. F. Bonhoeffer u. L. Farkas, Ztschr. physikal. Chem. 134, 337 [1927].

⁴³⁾ E. Warburg, Akad. Ber. 1914, 872; Ztschr. Elektrochem. 27, 133 [1921].

⁴⁴⁾ J. Franck u. G. Cario, Ztschr. Physik 11, 161 [1922].

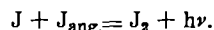
⁴⁵⁾ Über die Möglichkeit einer HgH-Bildung siehe H. Beutler u. E. Rabinowitsch, Ztschr. physikal. Chem. B 8, 403 [1930].

⁴⁶⁾ V. Kondratjew u. A. Leipunsky, Ztschr. Physik 50, 366 [1928].

Tabelle von spektroskopisch bestimmten Dissoziationsarbeiten.

Molekül	D in Volt	D in kcal	Literatur	Molekül	D in Volt	D in kcal	Literatur
H ₂	4,34 ± 0,1	100,1 ± 2,3	E. E. Witmer, Physical Rev. 28, 1223 [1926].	CN	8,1 ± 0,5	187 ± 10	G. Herzberg, Ztschr. Physik 52, 815 [1929].
H ₂ ⁺	2,54 ± 0,1	58,6 ± 2,3	E. E. Witmer, Physical Rev. 28, 1223 [1926].	SiN	~ 5,0	~ 115	W. Heitler u. G. Herzberg, Ztschr. Physik 53, 52 [1929].
Li ₂	≤ 1,7	≤ 39	K. Wurm, Ztschr. Physik 59, 35 [1929].	BO	~ 7,5	~ 173	R. S. Mulliken, Physical Rev. 32, 186 [1928].
Na ₂	0,85 ± 0,02	19,6 ± 0,5	E. L. Kinsey, Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15, 37 [1929].	TiO	~ 6,7	~ 155	A. Christy, Astrophysical Journ. 70, 1 [1929].
	0,80 ± 0,05	18,5 ± 1	H. Ootuka, Ztschr. physikal. Chem. B. 7, 407 [1930].	CO	< 11,2	< 258	R. T. Birge u. H. Sponer, Physical Rev. 28, 259 [1926].
K ₂	0,65 ± 0,2	15,0 ± 4,6	Durch Extrapol. d. Konvergenz aus W. R. Frederickson u. W. W. Watson, Physical Rev. 30, 429 [1927].	C+O	8,1 ± 0,5	187 ± 10	G. Herzberg, Ztschr. Physik 52, 815 [1929].
	0,58 ± 0,13	13,4 ± 3,0	A. Carelli u. P. Pringsheim, Ztschr. Physik 44, 643 [1927].	NO	6,8 ± 0,5	157 ± 10	F. A. Jenkins, H. A. Barton u. R. S. Mulliken, Physical Rev. 30, 150 [1927].
Hg ₂	0,059 ± 0,013	1,37 ± 0,31	E. Koernicke, Ztschr. Physik 33, 219 [1925].	SO	≤ 6,4	≤ 148	V. Henri u. F. Wolff, Journ. Physique Radium 10, 87 [1929].
C ₂	~ 7,0	~ 160	R. C. Johnson, Philos. Trans. Roy. Soc. London A 226, 157 [1927].	LiJ	≈ 3,5	≈ 78,4	G. H. Visser, Physica 9, 115 [1929].
N ₂	~ 9,0	~ 208	G. Herzberg, Nature 122, 505 [1928]; R. T. Birge, Trans. Faraday Soc. 25 [1929]; J. Kaplan, Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15, 226 [1929].	LiBr	≈ 4,2	≈ 96,7	G. H. Visser, Physica 9, 115 [1929].
N ₂ ⁺	6,8 ± 0,2	156,8 ± 4,6	G. Herzberg, Ann. Physik 86, 189 [1928].	NaBr	≈ 3,6	≈ 82,6	G. H. Visser, Physica 9, 115 [1929].
O ₂	5,2—5,7	118—131	V. Henri, Nature 125, 202 [1930]; R. Mecke, Ztschr. physikal. Chem. B. 7, 108 [1920]; V. Kondratjew, ebenda B. 7, 1 [1930]; J. Kaplan, Physical Rev. 35, 436 [1930].	NaJ	3,0 ± 0,2	69 ± 4,6	K. Sommermeyer, Ztschr. Physik 56, 548 [1929].
O ₂ ⁺	6,9 ± 0,3	159 ± 7	R. S. Mulliken, Physical Rev. 32, 186 [1928].	KCl	~ 4,5	~ 105	J. Franck, H. Kuhn u. G. Rollefson, Ztschr. Physik 43, 155 [1927].
S ₂	≤ 4,4	≤ 101	B. Rosen, Ztschr. Physik 52, 16 [1928]; V. Henri, Nature 125, 275 [1930]; G. Herzberg, Ztschr. Physik 61, 604 [1930].	KBr	≥ 3,8	≥ 87,5	K. Sommermeyer, Ztschr. Physik 56, 548 [1929].
Se ₂	≤ 3,6	≤ 83	B. Rosen, Ztschr. Physik 43, 69 [1927].	KJ	≈ 3,3	≈ 76,5	K. Sommermeyer, Ztschr. Physik 56, 548 [1929].
Te ₂	≤ 3,0	≤ 69	B. Rosen, Ztschr. Physik 43, 69 [1927].	RbCl	> 3,9	> 90,5	K. Sommermeyer, Ztschr. Physik 56, 548 [1929].
F ₂	≈ 2,8	≈ 64	H. v. Wartenberg u. J. Taylor, Gött. Nachr. [1930], Heft 1.	RbJ	≈ 3,3	≈ 76,5	K. Sommermeyer, Ztschr. Physik 56, 548 [1929].
Cl ₂	2,466 ± 0,008	56,87 ± 0,18	H. Kuhn, Ztschr. Physik 39, 77 [1926], korrig. Wert.	CsBr	≥ 3,9	≥ 89,2	K. Sommermeyer, Ztschr. Physik 56, 548 [1929].
Br ₂	1,961 ± 0,008	45,22 ± 0,18	H. Kuhn, Ztschr. Physik 39, 77 [1926].	CsJ	3,35 ± 0,1	77,3 ± 2,3	K. Sommermeyer, Ztschr. Physik 56, 548 [1929].
J ₂	1,544 ± 0,003	35,605 ± 0,07	G. E. Gibson u. W. Heitler, Ztschr. Physik 49, 471 [1928], Anmerk.	CuJ	1,9 ± 0,05	44 ± 1	K. Butkow u. A. Terenin, Ztschr. Physik 49, 865 [1928].
LiH	2,6 ± 0,2	59 ± 5	G. Nakamura, Ztschr. Physik 59, 218 [1930].	AgCl	≈ 3,1	≈ 71,5	B. A. Brice, Physical Rev. 35, 960 [1930].
Be ⁺ H	~ 3,7	~ 85	W. W. Watson, Physical Rev. 34, 372 [1929].	AgBr	~ 2,5	~ 60	J. Franck u. H. Kuhn, Ztschr. Physik 44, 607 [1927].
Zn ⁺ H	~ 2,5	~ 60	E. Bengtsson u. G. Grundström, Ztschr. Physik 57, 1 [1929].	AgJ	~ 2,3	~ 55	J. Franck u. H. Kuhn, Ztschr. Physik 43, 164 [1927].
CdH	0,67 ± 0,01	15,5 ± 0,2	E. Svensson, Ztschr. Physik 59, 333 [1930].	CaF	~ 3,3	~ 76	R. C. Johnson, Proceed. Roy. Soc. Edinburgh 122, 161 [1929].
Cd ⁺ H	1,9 ± 0,15	44 ± 3,4	E. Bengtsson u. R. Rydberg, Ztschr. Physik 57, 648 [1929].	SiF	~ 5	~ 115	R. C. Johnson u. H. G. Jenkins, Proceed. Roy. Soc. Edinburgh 116, 327 [1927].
HgH	0,37 ± 0,01	8,5 ± 0,2	E. Hulthén, Ztschr. Physik 32, 32 [1925].	HgCl	~ 1,7	~ 40	H. Ootuka u. G. Schay, Ztschr. physikal. Chem. B 1, 68 [1929].
JH	~ 2,9	~ 67	J. Franck u. H. Kuhn, Ztschr. Physik 43, 164 [1927].	TiCl	3,77 ± 0,01	87,0 ± 0,2	K. Butkow, Ztschr. Physik 58, 232 [1929].
				TiBr	3,14 ± 0,01	73,5 ± 0,2	K. Butkow, Ztschr. Physik 58, 232 [1929].
				TiJ	2,64 ± 0,05	60,9 ± 1	A. Terenin, Ztschr. Physik 44, 713 [1927].
				NaK	0,62 ± 0,05	14,3 ± 1	R. Ritschl u. D. Villars, Naturwiss. 16, 219 [1928], u. persönl. Mitteilung v. Herrn Ritschl.
				JCl	2,039 ± 0,004	47,03 ± 0,09	G. E. Gibson u. C. Ramsperger, Physical Rev. 30, 598 [1927]; G. E. Gibson, Ztschr. Physik 50, 692 [1928].
				JBr	1,8 ± 0,1	41,5 ± 2,3	H. Cordes u. H. Sponer, Ztschr. Physik, im Erscheinen.

und J_2 bis zu 1000° und erhielten ein Leuchten, dessen Spektrum sich mit dem Absorptionsspektrum des betreffenden Halogens als identisch erwies. Daher vermuteten sie, daß der kontinuierliche Teil des Spektrums dem Vorgang entspricht:



Durch Intensitätsvergleiche bei verschiedenen Temperaturen mit dem theoretisch berechneten Intensitätsverhältnis können sie die Annahme stützen, ferner kann sie als allein mögliche sehr wahrscheinlich gemacht werden. (Das Leuchten wurde von Konen und Wood schon früher beobachtet, doch war es lichtschwach und ist ohne Erklärung geblieben. Sie haben demnach die Umkehrung des Photodissoziationsprozesses beobachtet.

Für die andere Art von Chemilumineszenzen, die nämlich der Umkehrung einer primären photochemischen Molekülanregung entsprechen, sei an die Arbeiten von Haber und Zisch und Polanyi mit Mitarbeitern erinnert. Haber und Zisch⁴⁷⁾ untersuchten das Spektrum, das durch Zusammenstoßen von Na mit Cl_2 angeregt wurde. Polanyi und Mitarbeiter haben die Versuche dahin weiter ausgebaut, daß sie hochverdünnte Alkalidämpfe mit Halogenen zusammenbringen und die Chemilumineszenz dieser „hochverdünnten Flammen“ photographieren⁴⁸⁾. Es ist leider nicht mehr möglich, auf diese Versuche näher einzugehen. Gesagt sei nur noch, daß Untersuchungen von Chemilumineszenzen unter Umständen zu einer Abschätzung von Dissoziationsarbeiten dienen können, nämlich dann, wenn keine Störungen durch sekundäre Prozesse auftreten oder der Reaktionsmechanismus vollkommen klar ist.

Die vorstehende Tabelle bringt eine Zusammenstellung von Dissoziationsarbeiten, die bis auf wenige Ausnahmen mit Hilfe der besprochenen Methoden gewonnen wurden.

Schluß.

In diesem Vortrage sind nur Gasreaktionen besprochen worden. Ganz kurz möchte ich nur noch auf Photodissoziationen in einem Elementarakt hinweisen, die nicht bei Gasen, wohl aber bei festen Körpern quantitativ untersucht worden sind. Es handelt sich um die

⁴⁷⁾ F. Haber u. H. Zisch, Ztschr. Physik 9, 302 [1922].

⁴⁸⁾ M. Polanyi u. Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. B. 1 u. ff.

Reaktion Molekül + $h\nu = (\text{Molekülion}^+) + \text{Elektron}$. Sie wird studiert in den Arbeiten von G u d d e n und P o h l und Mitarbeitern⁴⁹⁾ über den lichtelektrischen Effekt, der im Innern von Kristallen ausgelöst wird. Hier gilt das Äquivalentgesetz quantitativ, d. h. für jedes absorbierte Quant läßt sich ein abgetrenntes Elektron nachweisen. Die Reaktion (Molekülion⁻) + $h\nu = \text{Molekül} + \text{Elektron}$ ist von S c h e i b e⁵⁰⁾ und Mitarbeitern an den Absorptionsspektren der Halogenionen in wässrigen Lösungen verifiziert worden, die damit unmittelbar zum Nachweis eines Elektronenaffinitätsspektrums geführt haben.

Wir können die Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen:

Die photochemischen Primärprozesse sind dem Äquivalentgesetz unterworfen. Sie können bestehen in

- a) einer primären Photodissoziation,
- b) einer primären Molekülanregung.

Beide Vorgänge sind aus dem Spektrum abzulesen. Ein kontinuierliches Spektrum und ein Prädissoziationspektrum deuten auf Vorgang a hin. Ein Spektrum mit diskreten Banden entspricht Vorgang b. Die Bandenkonvergenzstelle zeigt den Übergang zwischen beiden Fällen an. Die bei Vorgang a entstehenden Dissoziationsprodukte und ihre Zustände können ebenfalls, wenigstens in den meisten Fällen, aus einer Deutung der Spektren entnommen werden. Zugleich lassen sie Schlüsse auf den Bindungscharakter der Moleküle zu.

Die nach Vorgang b primär angeregten Moleküle können eine Energie größer als ihre Dissoziationsarbeit aufgenommen haben. Dann können sie beim Stoß entweder zerfallen oder chemisch reagieren oder ihre Energie wird einfach zerstreut.

Ist die aufgenommene Energie kleiner als die Dissoziationsarbeit, so kann der zur Dissoziation durch Stoß fehlende Energiebetrag aus der thermischen Energie des Stoßpartners oder aus der Wärmetönung der chemischen Reaktion entnommen werden. Ich glaube, wir können sagen, daß mit diesen Vorstellungen die Grundlagen für eine Erklärung der photochemischen Reaktionen geschaffen sind. [A. 82.]

⁴⁹⁾ Lit. siehe bei B. G u d d e n, Lichtelektr. Erscheinungen, Springer, 1928.

⁵⁰⁾ G. Scheibe, Ztschr. Elektrochem. 34, 497 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. B. 5, 355 [1929].

Große Männer der Holzimprägnierungstechnik.

Von Dr.-Ing., Dr. phil. FRIEDRICH MOLL, Berlin-Südende.

(Eingeg. 14. Juni 1930.)

Die Entwicklung der Wissenschaft und Technik ist nicht das blinde Werk des Zufalls, sondern sie wird von Männern beeinflusst und geleitet, die ihr in richtiger Beurteilung der Zeitumstände und unter Verwertung der naturwissenschaftlichen und wirtschaftlichen Erkenntnisse der Zeit ihre Wege weisen. Selten sind diese Männer durch Geburt und Studium für das Fach, mit dem ihr Name verknüpft ist, vorher bestimmt. An der Wiege der Holzimprägnierungsindustrie stehen die „Erfinder“. Als seit etwa 1830 der Eisenbahnbau einen von Jahr zu Jahr steigenden Bedarf an Schwellen bewirkte, stellte der Chemiker K y a n einen Tank auf, um hierin die Schwellen in eine Schutzlösung einzutauchen. Der Ingenieur Bethell gestaltete den von Bréant gewiesenen Weg der Durchtränkung von Hölzern in Metallcylindern unter Druck aus. Der Arzt Burnett wählte

zur Konservierung das von ihm als gutes Antiseptikum erkannte Chlorzink. Der Arzt Dr. B o u c h e r i e zeigte ein einfaches Verfahren, Langholz zu durchtränken. An die Erfindergeneration schließen sich Männer, die die Holzimprägnierung zur Industrie erheben: Julius R ü t g e r s, Kasimir Rudolf K a t z und die drei Brüder H i m m e l s b a c h, an diese dann die, welche für uns als die ältere Generation gelten.

1. John K n o w l e s, 1781 geboren, leitete von 1806 bis 1832 das Surveyor's Department der englischen Marine. Wichtige Untersuchungen über Probleme des Holzschiffbaues verschafften ihm die Mitgliedschaft der Royal Society. Als es bekannt wurde, daß der Sieg Nelsons in der Seeschlacht bei Trafalgar infolge der Schäden der Flotte durch Schwamm lange Zeit zweifelhaft gewesen war, verfaßte Knowles seine „An