



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

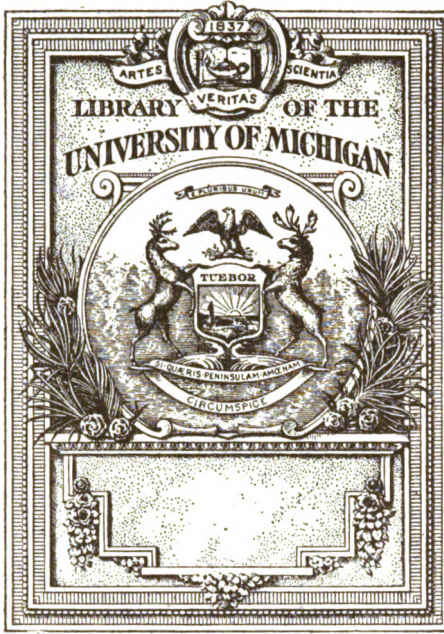
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

**B** 398637



PO

1

.Z6





**Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.**

**ZEITSCHRIFT**

für

**wissenschaftliche Photographie**  
**Photophysik und Photochemie**

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

**H. Kayser**

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

**K. Schaum**

o. ö. Professor an der Universität Gießen



1919

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

*Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 30.—.  
Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20, nach dem Auslande Mark 2.40.*

Ausgegeben im August 1919.





## Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.		Seite
Photochemische Studien.		
VII. Joh. Plotnikow, Über photochemische Bromadditionsleichgewichte. Mit 2 Figuren im Text . . . . .		1
VIII. Joh. Plotnikow, Periodische Lichtreaktionen. Mit 4 Figuren im Text.		22
IX. Joh. Plotnikow, Über die Photooxydation der organischen Verbindungen durch Chromate. Mit 6 Figuren im Text . . . . .		40
Kleine Mitteilungen . . . . .		56

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- Gabriele Rabel, Farbenantagonismus oder die chemische und elektrische Polarität des Spektrums.
- A. Hagenbach und H. Schumacher, Das Linienspektrum des Cadmiums und des Zinks in der elektrodenlosen Ringentladung.
- A. Hagenbach und H. Schumacher, Das Zink-Bandenspektrum in der elektrodenlosen Ringentladung.
- H. Schumacher, Messungen im Bogenspektrum des Eisens nach dem internationalen System unterhalb  $\lambda$  2373.
- Joh. Plotnikow, Photochemische Studien X, XI, XII.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

**Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Ludwigstraße 19.**

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

# Inhalt des XIX. Bandes.

(August 1919 bis Mai 1920.)

## Originalarbeiten.

	Seite
Dhein, Ferdinand, Das Bogenspektrum des Kobalt nach internationalen Normalen . . . . .	289
Hagenbach, A. und Schumacher, H., Das Linienspektrum des Cadmiums und des Zinks in der elektrodenlosen Ringentladung . . . . .	129
Hagenbach, A. und Schumacher, H., Das Zinkbandenspektrum in der elektrodenlosen Ringentladung . . . . .	142
Kögel, P. R., Eine neue Theorie der Kohlensäureassimilation . . . . .	215
Lifschitz, J. und Rosenbohm, Ernst, Studien über Chromophorfunktion. V. Über die optischen Eigenschaften einiger Schwermetallkomplexe. Mit 11 Figuren im Text . . . . .	198
Miethe, A. und Stenger, E., Ultraviolett-durchlässige Filter. Mit 4 Figuren im Text . . . . .	57
Plotnikow, Joh., Photochemische Studien.	
VII. Über photochemische Bromadditions-gleichgewichte. Mit 2 Figuren im Text . . . . .	1
VIII. Periodische Lichtreaktionen. Mit 4 Figuren im Text . . . . .	22
IX. Über die Photooxydation der organischen Verbindungen durch Chromate. Mit 6 Figuren im Text . . . . .	40
X. Die mathematische Theorie der photochemischen Kinetik. Mit 11 Figuren im Text . . . . .	225
X. Die mathematische Theorie der photochemischen Kinetik. Mit 11 Figuren im Text (Fortsetzung) . . . . .	335
Rabel, Gabriele, Farbenantagonismus oder Die chemische und elektrische Polarität des Spektrums. Mit 4 Figuren und 14 Kurven im Text . . . . .	69
Rosenbohm, Ernst und Lifschitz, J., Studien über Chromophorfunktion. V. Über die optischen Eigenschaften einiger Schwermetallkomplexe. Mit 11 Figuren im Text . . . . .	198
Schumacher, H. und Hagenbach, A., Das Linienspektrum des Cadmiums und des Zinks in der elektrodenlosen Ringentladung . . . . .	129
Schumacher, H. und Hagenbach A., Das Zinkbandenspektrum in der elektrodenlosen Ringentladung . . . . .	142
Schumacher, H., Messungen im Bogenspektrum des Eisens nach dem internationalen System unterhalb $\lambda$ 2373 . . . . .	149
Stenger, E. und Miethe, A., Ultraviolett-durchlässige Filter. Mit 4 Figuren im Text . . . . .	57
Stern, O. u. Volmer, M., Bemerkungen zum photochemischen Äquivalentgesetz vom Standpunkt der Bohr-Einsteinschen Auffassung der Lichtabsorption	275
Stuchtey, Karl, Spektralanalytische Untersuchungen des Leuchtens zerfallenden Ozons. Mit 3 Figuren im Text . . . . .	161
Volmer, M. u. Stern, O., Bemerkungen zum photochemischen Äquivalentgesetz vom Standpunkt der Bohr-Einsteinschen Auffassung der Lichtabsorption	275
Kleine Mitteilungen . . . . .	56
Berichtigungen . . . . .	158

## Bücherbesprechungen.

	Seite
Lassally, A., Bild und Film im Dienste der Technik . . . . .	159
Weiser, Martin, Medizinische Kinemetographie . . . . .	159
Schrott, Paul, Leitfaden für Kinooperateure und Kinobesitzer . . . . .	159
Schmidt, Fritz, Was viele Photographierende nicht wissen . . . . .	159
Zsigmondy, Richard, Kolloidchemie . . . . .	159
Reichinstein, David, Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens . . . . .	160
Lorenz, R., Chemische Industrie im Kriege . . . . .	160
March, Arthur, Theorie der Strahlung und der Quanten . . . . .	224
Wien, W., Neuere Entwicklung der Physik und ihre Anwendungen . . . . .	224
Mach, Ernst, Die Leitgedanken meiner naturwissenschaftlichen Erkenntnis- lehre und ihre Aufnahme durch die Zeitgenossen. — Sinnliche Elemente und naturwissenschaftliche Begriffe . . . . .	224
Obermiller, Julius, Der Kreislauf der Energien in Natur, Leben und Technik . . . . .	288
Wiener, O., Physik und Kulturentwicklung . . . . .	288
Simon, Hermann Th., Leben und Wissenschaft, Wissenschaft und Leben . . . . .	288

## Namen- und Sachregister.

(Über Bücherbesprechungen siehe man den vorstehenden Abschnitt.)

Äquivalentgesetz, photochemisches, Stern und Volmer 275.	Photochemische Studien, Plotnikow 1; 22; 40; 225; 335.
Assimilation, Kögel 215.	Plotnikow, Photochemische Studien VII, 1; — VIII, 22; — IX, 40; — X, 225; 335.
Bohr-Einsteinsche Auffassung der Lichtabsorption, Stern und Volmer 275.	<b>R</b> abel, Farbenantagonismus 69.
Cadmiumspektrum, Hagenbach und Schumacher 129.	Rosenbohm und Lifschitz, Chromophorfunktion V. Schwermetallkomplexe 198.
Chromophorfunktion, Lifschitz und Rosenbohm 198.	Schumacher, Bogenspektrum des Eisens 149; — und Hagenbach, Spektrum des Cadmiums und des Zinks 129; — Zinkbandenspektrum 142.
Dhein, Bogenspektrum des Kobalt 289.	Spektren: Absorptionsspektren von Schwermetallkomplexen, Lifschitz und Rosenbohm 198.
Einstein-Bohrsche Auffassung der Lichtabsorption, Stern und Volmer 275.	Bogenspektren von Eisen, Schumacher 149; — von Kobalt, Dhein 289.
Eisenspektrum, Schumacher 149.	Geißlerrohrspektren von Cadmium und Zink, Hagenbach und Schumacher 129; 142.
Farbenantagonismus, Rabel 69.	Spektrum, Polarität, Rabel 69.
Filter für Ultraviolett, Miethe u. Stenger 57.	Stenger und Miethe, Ultraviolettdurchlässige Filter 57.
Hagenbach und Schumacher, Linienspektrum des Cadmiums und des Zinks 129; — Zinkbandenspektrum 142.	Stern und Volmer, Photochemisches Äquivalentgesetz 275.
Kobaltspektrum, Dhein 289.	Ultraviolettdurchlässige Filter, Miethe und Stenger 57.
Kögel, Kohlensäureassimilation 215.	Volmer und Stern, Photochemisches Äquivalentgesetz 275.
Kohlensäureassimilation, Kögel 215.	Zinkspektrum, Hagenbach und Schumacher 129; 142.
Lichtabsorption, Bohr-Einsteinsche Auffassung, Stern und Volmer 275.	
Lichtreaktionen, siehe Plotnikow, Rabel, Stern und Volmer.	
Lifschitz u. Rosenbohm, Chromophorfunktion V. Schwermetallkomplexe 198.	
Miethe und Stenger, Ultraviolettdurchlässige Filter 57.	
Photochemisches Äquivalentgesetz, Stern und Volmer 275.	

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIX. Band.

1919.

Heft 1 u. 2.

## Photochemische Studien.

### VII.<sup>1)</sup> Über photochemische Bromadditionsleichgewichte.

Von

Joh. Plotnikow.

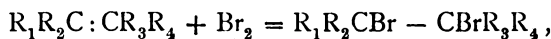
Mit 2 Figuren im Text.

Inhalt: Einleitung. Versuchsanordnung. Vorversuche. Bestimmung des photochemischen Gleichgewichtszustandes und der photochemischen Ordnung. Bestimmung der Ordnung nach der Spiegelmethode. Lichtintensitätseinfluß. Einfluß der Temperatur. Zusammenfassung und Schluß.

#### Einleitung.

Bekanntlich addieren die meisten organischen Verbindungen mit Doppelbindungen sehr leicht Brom.

Diese Reaktion kann in ihrer allgemeinen und einfachsten Form durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:



wo  $R_1, R_2, R_3, R_4$  verschiedene organische Radikale bezeichnen. Brom ist photoaktiv. Demzufolge müssen alle diese Additionen lichtempfindlich sein. Außerdem können noch die Radikale photoaktive Elemente oder Gruppen enthalten und auf diese Weise die Reaktion auch photochemisch beeinflussen.

Auch die Doppelbindung wird nicht ohne Einfluß bleiben.

Schon im Jahre 1909<sup>2)</sup> habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß das nähere Studium dieser Reaktionsklasse von großem Interesse ist und uns viel neues ergeben muß.

<sup>1)</sup> Siehe diese Zeitschrift, 18. 227. 1919. Der dort von dem Herausgeber geäußerte Wunsch ist inzwischen in Erfüllung gegangen: Dank der rechtzeitigen und großmütigen Hilfe deutscher Männer der Wissenschaft und Industrie bin ich nunmehr imstande, meine wissenschaftlichen Untersuchungen auf deutschem Boden fortzusetzen.

J. Plotnikow.

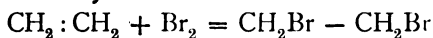
<sup>2)</sup> J. Plotnikow, Photochemie, S. 98. Verl. v. W. Knapp, Halle a. S. 1909.  
Zeitschr. f. wiss. Phot. 19.

Erst im Jahre 1915 war ich imstande, diese Reaktionen einer experimentellen Untersuchung zu unterwerfen.

Es war vorauszusehen, daß der Charakter der an den C-Atomen anhängenden Radikale nicht ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Addition von Brom sein muß.

Je schwerer die Radikale sind, desto träger muß die Vereinigung erfolgen und umgekehrt.

Das allereinfachste und leichteste Radikal ist Wasserstoff. Demzufolge muß Äthylen am kräftigsten mit Brom reagieren. Und das trifft auch in der Tat zu. Bekanntlich reagiert Brom mit Äthylen unter Bildung von Äthylenbromid



bei gewöhnlichen Temperaturen momentan und vollständig.

Die Reaktionsgeschwindigkeit erhält, wie meine Versuche gezeigt haben, eine meßbare Größe erst bei  $-100^\circ$ . Die von mir in besonders konstruierten Thermostaten für tiefe Temperaturen ausgeführten kinetischen Messungen ergaben für den Temperaturkoeffizienten den Wert 6,2 und die 2. Ordnung, d. h. das Brom tritt als eine einheitliche Molekel ( $\text{Br}_2$ ) in die Reaktion ein.

Ersetzen wir den Wasserstoff durch andere schwerere Atome oder Radikale, so erhalten wir Verbindungen, mit denen Brom im Dunkeln entweder sehr träge oder auch gar nicht reagiert.

In der weiter unten folgenden Tabelle sind die typischsten Fälle angeführt, die diese Verhältnisse deutlich veranschaulichen.

Zuerst sind die Verbindungen, mit denen Brom vollständig reagiert, angeführt.

Dann folgen die, die mit Brom unvollständig reagieren und einen Gleichgewichtszustand ergeben.

Zuletzt genannt sind solche Verbindungen, die mit Brom im Dunkeln überhaupt nicht in Reaktion treten.

### Tabelle

für charakteristische Beispiele der Reaktionsklasse  
 $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} : \text{CR}_3\text{R}_4 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{R}_1\text{R}_2\text{CBr} - \text{CBrR}_3\text{R}_4$

Strukturformel	Charakteristische Eigenschaften	Gleichgewichtszustand
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	<p>Äthylen.</p> <p>Reaktion 2. Ordnung. Meßbare Geschwindigkeit erst von <math>-80^\circ</math> und bis <math>-100^\circ</math>. Temperaturkoeffizient im Dunkeln gleich 6,2. (J. Plotnikow.)</p>	<p>Die Reaktion geht praktisch bis zu Ende. Das Dibromid ist stabil. Über den Einfluß des Lichtes liegen keine Messungen vor.</p>

## Fortsetzung der Tabelle.

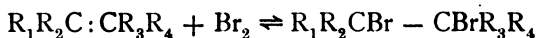
Strukturformel	Charakteristische Eigenschaften	Gleichgewichtszustand
Fumarsäure.		
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \text{H} \end{array}$	Reaktion 2. Ordnung. Meßbare Geschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Das sich bildende Produkt, die Dibrombernsteinsäure, ist instabil und zerfällt leicht in Brommaleinsäure und Weinsäure. (Reicher.)	Die Reaktion geht praktisch bis zu Ende. Ist lichtempfindlich.
Zimtsäure.		
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	Reaktion 2. Ordnung. Das Dibromid ist stabil. (Fittig und Binder, Herz und Mylius, H. Moser, J. Plotnikow.)	Geht praktisch bis zu Ende. Das Licht beschleunigt stark. Der T. K. im Lichte = 1,4.
Stilben.		
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	Reaktion 2. Ordnung. Das Dibromid stabil. Ähnlich verhalten sich $\alpha$ -Methyl- und $\alpha$ -Phenylstilben. (H. Bauer, H. Bauer und Moser, H. Moser.)	Geht praktisch bis zu Ende. Am stärksten wird das $\alpha$ -Methylstilben durch das Licht beschleunigt.
$\alpha$ -Phenyl-zimtsäurenitril.		
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CN} \end{array}$	Farblose Verbindung. Reaktion 2. Ordnung. Das Dibromid instabil. (H. Bauer, H. Moser, J. Plotnikow.)	Das Dunkelgleichgewicht wird durch das Licht stark zugunsten der Dibromidbildung verschoben. Bei niedrigen Temperaturen großer Lichtintensität und bestimmten Konzentrationsverhältnissen geht die Reaktion praktisch bis zu Ende, d. h. bis zu vollständiger Dibromidlösung.
O-nitro- $\alpha$ -phenyl-zimtsäurenitril.		
$\begin{array}{c} \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CN} \end{array}$	Gelb gefärbt; schwer löslich. Das Dibromid instabil und schwer löslich. Scheinbar bilden sich noch andere Nebenprodukte. Ähnlich verhält sich auch das <i>m</i> -nitro- $\alpha$ -phenyl-zimtsäurenitril. (H. Bauer, H. Moser.)	Im Dunkeln addiert sich Brom sehr wenig. Im Lichte wird das Gleichgewicht stark zugunsten der Dibromidbildung verschoben.

## Fortsetzung der Tabelle.

Strukturformel	Charakteristische Eigenschaften	Gleichgewichtszustand
<b>M-nitro-benzalmalonsäureester.</b>		
$\begin{array}{c} \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Verhält sich ähnlich. Außer Dibromid bilden sich noch andere Nebenprodukte. (H. Bauer, H. Moser.)	Im Lichte wird das Dunkelgleichgewicht zugunsten der Dibromidbildung verschoben.
<b>Benzalmalonsäure.</b>		
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$	Bildet instabiles Dibromid. (H. Bauer, H. Moser.)	Reagiert im Dunkeln mit Brom nicht. Im Lichte erfolgt eine Vereinigung mit Brom bis zum Gleichgewichtszustand.
<b><math>\beta</math>- u. <math>\alpha</math>-phenyl-<i>p</i>-nitrozimtsäurenitril.</b>		
$\begin{array}{c} \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{array}$	id.	id.
<b>Zyan-<i>m</i>-nitro-zimtsäurenitril.</b>		
$\begin{array}{c} \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{COON} \\ \text{CN} \end{array}$	id.	id.
<b>Dichlorstilben.</b>		
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}$	id.	id.
<b>Tetrachloräthylen.</b>		
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	id.	id.
<b>Zyanzimtsäureester.</b>		
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{COOR} \end{array}$	id.	id.

Es ist selbstverständlich, daß diese Gruppierung eine rein künstliche, aus zufällig vorhandenem Material zusammengestellte ist und nur übersichtlichkeitswegen hier getan wird. Tatsächlich muß aber eine vollständige Kontinuität von dem einen extremen Fall — der vollständigen Äthylenbromidbildung — bis zum anderen — der vollständigen Unangreifbarkeit durch Brom im Dunkeln — vorhanden sein.

In dem Reaktionstypus:

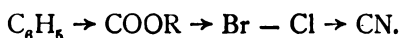


haben wir eine große Reaktionsklasse der Dunkelgleichgewichte, deren Grenzen nicht nur durch die üblichen Faktoren, wie Temperatur, Konzentration, das umgebende Medium, sondern auch durch den Charakter der anhängenden Radikale bedingt wird.

Diese Gleichgewichtsgrenzen schwanken nach der einen oder anderen Richtung hin und mitunter so stark, daß wir praktisch mit einseitigen irreversiblen Prozessen, wie es bei Äthylen der Fall ist, zu tun haben.

Aber auch die Äthylenbromidbildung muß von unserem Standpunkte aus als ein Gleichgewicht, das stark zugunsten der Dibromidbildung verschoben ist, betrachtet werden.

Aus den Untersuchungen von H. Bauer, Moser u. a. geht hervor, daß folgende Radikale in der angegebenen Reihenfolge abschwächend auf die Bromaddition einwirken:



Es wäre von Interesse, die quantitativen Beziehungen zwischen dem Gleichgewichtszustand und dem Charakter der anhängenden Radikale in bezug auf ihre Struktur zu bestimmen. Zu diesem Zwecke muß eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten und Wärmetönungen für eine große Zahl in systematischer Weise geordnete Verbindungen ausgeführt werden.

Wie es oben erwähnt wurde, müssen diese Reaktionen lichtempfindlich sein, weil Brom photoaktiv ist.

Die bisherigen Untersuchungen beschränkten sich auf das sichtbare und das langwellige ultraviolette Licht. Dasselbe wirkt auf diese Reaktionen beschleunigend; demzufolge muß im Lichte eine Verschiebung der Gleichgewichtslage zugunsten der Dibromidbildung erfolgen. Erfolgt auch im Dunkeln eine vollständige Bildung des Dibromids, so wird dieser Prozeß durch das Licht nur beschleunigt.

Wird eine ungesättigte Verbindung durch Brom im Dunkeln nicht angegriffen, so stellt sich im Lichte ein photochemisches Gleichgewicht ein.

Das Dunkelgleichgewicht wird durch das Licht zugunsten der Dibromidbildung verschoben.

Somit liegt eine große Zahl photochemischer Gleichgewichte vor uns, die eine charakteristische Reaktionsklasse bildet und deren



Gleichgewichtszustand außer durch Temperatur, Konzentration und Medium noch durch die anhängenden Radikale und das absorbierte Licht bedingt wird. Ob der Einfluß der Radikale auf die Lichtgleichgewichte derselbe wie bei den Dunkelgleichgewichten sein wird, ist noch recht fraglich. Jedenfalls wäre es von Interesse, denselben quantitativ zu verfolgen.

Es ist bekannt, daß die Haloide zwei Streifen der photochemischen Absorption besitzen. Der eine liegt am Ende des sichtbaren und am Anfange des ultravioletten Teils und der andere am äußersten Ende von Ultraviolett etwa bei  $220 \mu\mu$ . Die Wirkung der beiden Streifen ist entgegengesetzt. Die schönen Untersuchungen von A. Coehn und seiner Mitarbeiter ergeben uns ein deutliches Bild dieses verschiedenen Verhaltens der beiden Streifen. Nach ihm erscheinen die Gleichgewichte  $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$ ,  $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$ ,  $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$  als Lichtgleichgewichte. Das langwellige Licht bewirkt eine Verbindung von  $H_2 + Cl_2$  und  $H_2 + Br_2$  und eine Zersetzung von  $HJ$  und das kurzwellige ultraviolette Licht wirkt wiederum zersetzend auf  $HCl$  und  $HBr$  und verbindend auf  $H_2 + J_2$ .

Ein ähnliches Verhalten dürfen wir auch bei unseren Bromadditionsleichgewichten erwarten, indem das Licht des zweiten Streifens, der im äußersten Ultraviolett liegt, dem des ersten entgegenwirken wird. Das heißt z. B., daß das Äthylenbromid im äußersten Ultraviolett unter Ausschaltung der längeren Wellen zersetzt werden muß. Ähnlich auch das Zimtsäurebromid. Bei anderen Verbindungen, die einen Gleichgewichtszustand ergeben, muß das Gleichgewicht zugunsten des Dibromidzerfalls verschoben werden. Eine experimentelle Bestätigung dieser Vermutung muß den weiteren Versuchen überlassen werden.

Es fragt sich weiter, wie würden sich die Verbindungen im Lichte verhalten, die das Halogen im Moleküle selbst enthalten. Es sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Entweder erfolgt, falls die Lichtwirkung kräftig ist, eine Zertrümmerung des Moleküls in einfachere Gebilde, oder es wird das Licht einen Prozeß, der auch ohne Gegenwart von Halogenatom stattfinden kann, beschleunigen.

Nehmen wir wieder die Verbindungen mit Doppelbindungen oder dreifachen Bindungen. Dieselben haben eine große Neigung zur Photopolymerisation.

Befinden sich im Moleküle Chlor oder Brom, wobei die mehrfachen Bindungen unberührt bleiben, so muß das Licht eine starke

beschleunigende Wirkung auf die Photopolymerisation ausüben. Jetzt fragt sich nun, welcher von den beiden Streifen wirksam sein kann. Es ist wohl anzunehmen, daß es der zweite, der im äußersten Ultraviolett liegt, sein wird. Denn der erste ist viel schwächer und wird wohl kaum genügend Kraft haben, um das Halogenatom, das fest im Innern des Moleküls eingenistet ist, derart stark zu erschüttern, daß eine photochemische Wirkung erfolgen kann.

Es bleibt noch die Frage offen, wie wird sich die Doppelbindung selbst verhalten. Schalten wir alle sichtbaren und überhaupt die Strahlen, die dem photochemischen Streifen von Brom angehören, aus, und lassen nur die von der Doppelbindung absorbierten übrig; werden diese Strahlen die Bromaddition stützen oder ihr entgegenwirken? Zurzeit können wir auf diese Frage keine Antwort geben. Es fehlen uns jegliche Anhaltspunkte dazu. Wir wissen nur, daß diese Strahlen intramolekulare Umlagerungen und Polymerisationserscheinungen begünstigen. Wie sie sich aber gegenüber dem Bromatom verhalten, ist unbestimmt.

Das können nur weitere Versuche entscheiden.

Von der eben angeführten Klasse der Bromadditionsreaktionen wurden bisher von mir zwei Reaktionen untersucht. Die erste ist die Äthylenbromidbildung im Dunkeln und bei sehr tiefen Temperaturen, und die zweite die Einwirkung von Brom auf Zimtsäure im Lichte. Beide gehen praktisch bis zur vollständigen Bildung des Dibromids. Das Licht wirkt auf die zweite Reaktion beschleunigend. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde erst ungenügend untersucht und besonders die Frage, ob das Brom als  $\text{Br}_2$  oder  $2\text{Br}$  reagiert, wurde überhaupt nicht berührt. Es wurde nur der Temperaturkoeffizient gleich 1,4 gefunden. Jetzt hatte ich mir die Aufgabe gestellt, ein photochemisches Gleichgewicht einer Untersuchung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke wählte ich die Verbindung  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril  $\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{H} \rangle \text{C} : \text{C} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{CN} \end{cases}$ , weil sie laut den Untersuchungen von Bauer und Moser im Dunkeln wenig Brom und im Lichte viel mehr addiert.

Diese Verbindung ist farblos, d. h. sie absorbiert die sichtbaren von Brom absorbierten Strahlen nicht. Demzufolge ist eine innere Lichtfilterwirkung und mit ihr verbundene Komplizierung des Reaktionsverlaufs ausgeschlossen.

Aus diesen Gründen war zu erwarten, daß diese Reaktion den einfachen theoretisch abgeleiteten Gleichgewichtsformeln folgen wird.

Gleichzeitig mußte auch die photochemische Ordnung dieser Reaktion bestimmt werden.

In den weiter unten folgenden Kapiteln sind die Resultate dieser Untersuchung angegeben.

Die nächste Verbindung O-Nitro- $\alpha$ -phenylzimtsäurenitril ist gelb gefärbt, absorbiert die blauen Strahlen und ist für quantitative Untersuchungen weniger geeignet.

### Versuchsordnung.

Die Messungen wurden in den Lichtthermostaten I auf übliche Weise<sup>1)</sup> ausgeführt. Das Reaktionsgefäß war viereckig mit planparallelen Wänden. Die dem Lichte ausgesetzte Seite betrug 3 cm Breite und 30 cm Höhe. Die Schichtdicke war gleich 1 cm. Als Lichtquelle diente eine Uviollampe. Zur Erzielung der Monochromasie wurden Gelatinelichtfilter benutzt. Dieselben wurden nach der von meinem Schüler G. Potapenko<sup>2)</sup> ausgearbeiteten Methode verfertigt. Die Messungen wurden bei monochromatischem blauen Lichte von der Wellenlänge  $\lambda = 436 \mu\mu$  ausgeführt. Der Lichtfilter ließ 34% der blauen Strahlen durch. Die übrigen Strahlen der Lampe wurden praktisch vollständig absorbiert.

Als Lösungsmittel wurde das reinste, thiophenfreie Kohlenstofftetrachlorid  $\text{CCl}_4$  von Kahlbaum benutzt. Die Verbindung  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril wurde auch von Kahlbaum bezogen. Die Lösungen wurden durch Auflösen der abgewogenen Mengen der Substanz hergestellt.

Das reine Kahlbaumsche Brom wurde noch auf folgende Weise einer Reinigung unterworfen. Die erste Reinigung geschah durch Ausfrieren größerer Portionen. Nach dem erfolgte eine stufenweise Destillation in dem in der Fig. 1 abgebildeten Destillationsapparat. Derselbe besteht aus drei Glaskugeln, die miteinander durch angeschliffene Röhren verbunden oder durch geschliffene Stöpsel verschlossen werden können. Man füllt die obere Glaskugel I mit dem durch Ausfrieren gereinigten Brom und verbindet dieselbe mit der zweiten Kugel. Die zweite und dritte bleiben voneinander getrennt. Die Kugel I wird vorsichtig erwärmt (durch

<sup>1)</sup> J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. Akad. Verlag, Leipzig 1912.

<sup>2)</sup> G. Potapenko, Journ. russ. ph. Ch, Ges. Heft 4, 1916. — Diese Zeitschr. 18. 238. 1919.

Eintauchen in ein warmes Wasserbad oder durch elektrische Heizung); die Kugel *II* wird durch Eiskochsalzmischung abgekühlt. Es erfolgt eine langsame Destillation von Brom in die zweite Kugel.

Wird etwa 80% abdestilliert, so trennt man die Kugel *II* von *I* und verbindet sie mit *III* und führt eine nochmalige Destillation aus.

Nachher wird das Brom in der Kugel *III* aufbewahrt. Die Tetrachlorkohlenstoffbromlösung wurde auf die Weise hergestellt,

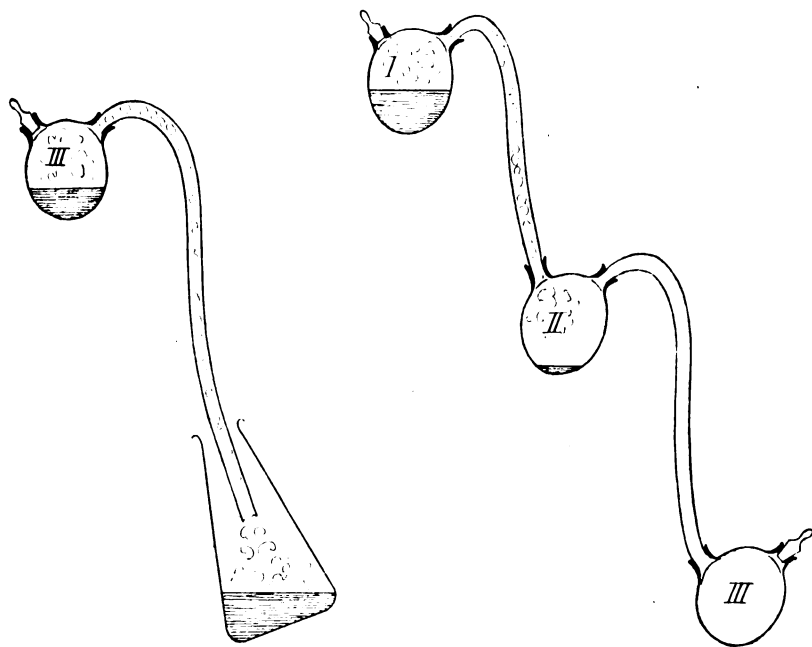


Fig. 1.

daß mit Hilfe eines längeren Ableitungsrohrs die Bromdämpfe in mit  $\text{CCl}_4$  gefällten Kolben hinübergeleitet und da aufgelöst wurden. Derartig hergestellte Bromlösungen hielten sich im Dunkeln sehr lange unverändert.

#### Vorversuche.

Seinerzeit wurde von mir die Lichtabsorptionskonstante von Brom in reinem Tetrachlorkohlenstoff bestimmt.

Für die Berechnung unserer Versuche mußte diese Konstante

verwendet werden. Es mußte aber zunächst bewiesen werden, daß durch Zusatz des Reaktionskörpers zu der Bromlösung keine Änderung des Konstantenwertes stattfindet. Auf meine Veranlassung wurden von meinem früheren Assistenten, z. Z. Prof., N. Peskoff die entsprechenden spektrophotometrischen Messungen gemacht, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen wärmsten Dank ausspreche.

Es hat sich dabei das Resultat ergeben, daß die Gegenwart von  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril keine merklichen Veränderungen bei der Lichtabsorption von Brom für  $\lambda = 436 \mu\mu$  hervorruft. Das Brom wirkt auch im Dunkeln auf unseren Körper. Das Gleichgewicht stellt sich etwa in 6—7 Tagen bei  $30^\circ$  ein. Im Lichte dagegen in 3—4 Stunden. Um die Dunkelreaktion noch mehr abzuschwächen, wurden die Versuche bei  $7^\circ$  ausgeführt. Das Dunkelgleichgewicht stellt sich dabei etwa in 30 Tagen und das Lichtgleichgewicht etwa in 5—6 Stunden ein. Bei so großem Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Prozesse konnte man den Dunkelprozeß vernachlässigen, was die Berechnung der Versuche sehr vereinfachte.

Die Konzentrationsbestimmung von Brom geschah durch Titration derselben mit  $\frac{1}{150}$  norm. Thiosulfatlösung.

Das Reaktionsgemisch wurde regelmäßig mittels entsprechend konstruierten Rührers mit der Hand umgerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde durch Vermischen im Dunkeln der Brom- und Nitrillösung hergestellt.

Während der Zeit von etwa 10 Stunden Versuchsdauer bilden sich keine Nebenprodukte und es findet auch keine Einwirkung von Brom auf  $\text{CCl}_4$  statt.

Die Bezeichnung der Buchstaben ist die folgende:

*a* Anfangskonzentration des Nitrils in Millimol.

*b* Anfangskonzentration des Broms Br in Millimol (1 Mol des Nitrils ist 2 Mol Brom äquivalent).

*i* Normale Lichtabsorptionskonstante von Brom für  $\lambda = 436 \mu\mu$  ist = 0,2156 (pro Millimolkonzentration).

*T* Temperatur in  $C^\circ$ .

*TK* Temperaturkoeffizient pro  $10^\circ$ .

*J* Lichtintensität.

Die Stromstärke war gleich 3,7 Ampère bei 45 Volt an den

Polenden der Lampe: Das macht 166 Watt aus, die von der Lampe verbraucht werden.

$p$  Reaktionsschichtdicke = 1 cm.

Der Abstand zwischen dem Reaktionsgefäß und der Lampe ist gleich 10 cm.

### Bestimmung des photochemischen Gleichgewichtszustandes und der photochemischen Ordnung der Reaktion.

Diese Reaktion hat für die blauen monochromatischen Strahlen  $\lambda = 436 \mu\mu$  nur eine photoaktive Komponente, nämlich das Brom, dessen Molekül gleich  $\text{Br}_2$  ist. Nun fragt es sich, wie wird das Brom reagieren, als einheitliches Molekül  $\text{Br}_2$  oder als  $2\text{Br}$ ? Gemäß unseren theoretischen Anschauungen<sup>1)</sup> müssen wir die zweite Ordnung für Brom erwarten. Trifft das zu, so folgt die weitere Frage, in welcher Potenz die Lichtintensität auftreten wird. Bei unseren theoretischen Betrachtungen wurde der Schluß gezogen, daß im Falle der gleichen photoaktiven Komponenten unsere theoretischen Ableitungen noch zu mangelhaft sind, um diese Frage beantworten zu können. Die Entscheidung dieser Frage muß dem Versuch überlassen werden. Nehmen wir vorläufig an, daß die Lichtintensität  $J$  in erster Potenz auftritt und setzen wir sie gleich 1. Demzufolge können hier zwei Gleichgewichtsformeln in Frage kommen:

$$Q = \frac{[1 - e^{-i(b-y)}](a-y)}{y} \quad (\text{I})$$

und

$$Q = \frac{[1 - e^{-i(b-y)}]^2(a-y)}{y} \quad (\text{II})$$

Käme noch die Dunkelreaktion in Frage, so würde der Gleichgewichtszustand in seiner allgemeinen Form auf Grund des Additionsprinzips folgende Gestalt annehmen:

$$K_a y = \frac{KJ}{p} [1 - e^{-i p(b-y)}](a-y) + K'_a (a-y)(b-y).$$

Nimmt man  $K'_a = 0$  und  $p = 1$ ,  $d = 1$ , so gelangt man zu unserer Gleichung II.  $y$  bedeutet in beiden Fällen die Dibromidkonzentration im Gleichgewichtszustande.

<sup>1)</sup> Die theoretischen Grundlagen der Kinetik und Dynamik der Lichtreaktion ist in einer russischen Monographie vom Jahr 1915 erschienen. In der nächsten Zeit erfolgt die Veröffentlichung auch in deutscher Sprache in umgearbeiteter und vergrößerter Form.

## Erste Versuchsreihe.

Zur Entscheidung der Frage, welche von den beiden Gleichgewichtsformeln I oder II die richtige ist, wurde diese Versuchsreihe ausgeführt, und für verschiedene Konzentrationsverhältnisse die entsprechenden Werte  $IQ$  und  $IIQ$  bestimmt.

Die Zeit wurde in Minuten  $t'$  gerechnet. Das Erreichen des Gleichgewichtszustandes wird durch  $\infty$  ( $b - y$ ) gekennzeichnet. Die Zimmertemperatur war  $= 20^{\circ}$ ; die Versuchstemperatur  $= 7^{\circ}$ ; die normale Absorptionskonstante für Brom für  $\lambda = 436 \mu\mu$ ;  $i = 0,2156$  (für Millimolkonz.). Die Lichtintensität des blauen monochromatischen Lichtes  $\lambda = 436 \mu\mu$  wurde noch durch zwei Streifen von Pauspapier geschwächt.

Tabelle 1.

Nitrilkonzentration  $a = 50$  millinormal. (Ein Nitrilmol ist 2 Brommol äquivalent,  
Bromkonzentration  $b = 37,74$ . d. h.  $b$  äq.  $\frac{a}{2}$ .)

$t'$	$b$	
0	37,74	
20	33,40	$b - y = 5,04$
30	31,78	$y = 32,70$
60	27,20	$2a - y = 67,30$
90	23,15	$e^{-i(b-y)} = e^{-0,2156 \cdot 5,04} = e^{-1,087} = 0,337$
153	16,07	(Direkt nach den Tabellen für $e^{-x}$ in meiner photochemischen Versuchstechnik berechnet.)
210	13,08	
293	9,22	
500	7,46	
$\sim (b - y)$	5,04	

Daraus folgt:

$$[1 - e^{-i(b-y)}] = 1 - 0,337 = 0,663$$

und

$$IQ = \frac{(0,663) \cdot (67,3)}{32,70} = 0,14,$$

$$IIQ = \frac{(0,663)^2 \cdot (67,3)}{32,70} = 0,90.$$

Tabelle 2.

$a = 50$  millinormal  
 $b = 9,81$  „

$t'$	$b$	
0	9,81	$b - y = 1,54$
15	8,74	$y = 8,27$
40	7,33	$2a - y = 91,73$
140	3,73	
265	2,22	$IQ = 0,31$
$\sim (b - y)$	1,54	$IIQ = 0,88$

Tabelle 3.

$a = 25$  millinormal  
 $b = 37,28$  „

$t'$	$b$	
0	37,28	$b - y = 12,68$
15	34,05	$y = 24,60$
30	30,85	$2a - y = 25,40$
60	26,42	
105	21,78	
160	17,92	$IQ = 0,96$
300	14,52	$IIQ = 0,90$
510	13,34	
$\sim (b - y)$	12,68	

Tabelle 4.

$t'$	$b$	
0	37,54	$b - y = 12,60$
30	31,63	$y = 24,94$
65	25,83	$2a - y = 25,06$
90	23,49	
160	17,89	
195	16,01	$IQ = 0,94$
260	14,57	$IIQ = 0,87$
410	13,60	
$\sim (b - y)$	12,60	

Tabelle 5.

$t'$	$b$	
0	5,69	$b - y = 1,56$
30	4,77	$y = 4,13$
70	3,66	$2a - y = 45,87$
130	2,75	
190	2,11	$IQ = 0,31$
$\sim (b - y)$	1,56	$IIQ = 0,89$

Tabelle 6.

$t'$	$b$	
0	2,169	$b - y = 0,780$
15	2,020	$y = 1,389$
30	1,900	$2a - y = 48,61$
60	1,700	
90	1,439	
120	1,360	$IQ = 0,54$
160	1,164	$IIQ = 0,85$
225	0,796	
$\sim (b - y)$	0,780	

Tabelle 7.

$t'$	$b$	
0	39,49	$b - y = 18,00$
30	33,61	$y = 21,49$
70	27,18	$2a - b = 18,51$
180	21,59	
480	18,15	$IQ = 0,84$
$\sim (b - y)$	18,00	$IIQ = 0,82$

Tabelle 8.

$t'$	$b$	
0	20,22	$b - y = 10,607$
15	18,51	$y = 9,611$
40	16,23	$2a - y = 10,389$
75	14,06	
95	13,26	$IQ = 0,97$
170	11,63	$IIQ = 0,87$
320	10,90	
$\sim (b - y)$	10,607	

Tabelle 9.

$t'$	$b$	
0	9,968	$b - y = 6,134$
60	7,690	$y = 3,834$
120	6,773	$2a - y = 6,166$
280	6,262	$IQ = 1,18$
$\sim (b - y)$	6,134	$IIQ = 0,87$

Der Reaktionsverlauf der Versuche 2 und 9 ist durch die Fig. 2 veranschaulicht.

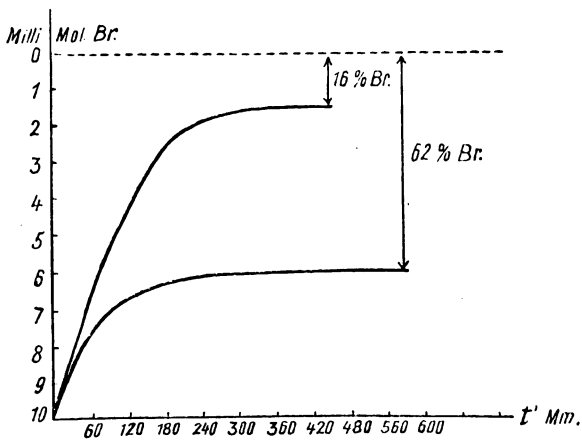
In der Tabelle 10 sind die Resultate dieser ersten Versuchsreihe zusammengestellt. Wie zu ersehen, ergibt die  $IIQ$  eine Konstanz. Demzufolge können wir annehmen, daß die Versuche unsere theoretischen Schlußfolgerungen bestätigt haben und das Brom als  $2Br$  in Reaktion eintritt.



Tabelle 10.

<i>N</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>IQ</i>	<i>IIQ</i>
1	50	37,74	0,14	0,90
2	50	9,81	0,31	0,88
3	25	37,28	0,96	0,90
4	25	37,54	0,94	0,87
5	25	5,69	0,31	0,89
6	25	2,169	0,54	0,85
7	20	39,49	0,84	0,82
8	10	20,22	0,97	0,87
9	5	9,968	1,18	0,87
				Mittel 0,87

Da diese Reaktion von Dunkelprozessen und verschiedenen Nebenprozessen begleitet ist, so ist die Bestimmung des Gleich-



Figur 2.

gewichtszustandes mit einiger Unsicherheit verbunden. Es wäre sehr erwünscht, die theoretischen Schlußfolgerungen an solchen Reaktionen zu prüfen, die von allen Nebenerscheinungen vollständig frei sind. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Polymerisationsreaktionen für diese Zwecke viel geeigneter sein werden.

### Bestimmung der Ordnung nach der Spiegelmethode.

#### Zweite Versuchsreihe.

Bei unseren theoretischen Ableitungen haben wir den Fall näher behandelt, wo die Hinterwand einen Spiegel darstellt.<sup>1)</sup> Dann

<sup>1)</sup> J. Plotnikow, loc. cit.

muß der in die Reaktionsschicht eintretende Lichtstrahl, von der Hinterwand zurückgeworfen, nochmals die Reaktionsschicht passieren. Die Gleichgewichtsformel ändert sich in diesem Falle nur insofern, daß statt  $p$  in die Absorptionsformel  $2p$  eingesetzt werden muß. Da in unserem Falle  $p = 1$  ist, so erhält die Gleichgewichtsformel folgende Gestalt:

$$IIQ = \frac{[1 - e^{-2i(b-y)}]^2(a-y)}{y}$$

Es erhellt, daß je größer die Absorption ist, desto geringeren Einfluß der Spiegel ausüben wird; ist dagegen die Absorption gering, so wird die Geschwindigkeit der Lichtreaktion um das vierfache vergrößert. Um denselben Betrag ändert sich auch der  $Q$ -Wert.

In der Tat: Bei sehr geringer Absorption erhält die Formel nach üblichen Umformungen und Reduktionen die einfache Gestalt

$$Q_1 = \frac{i^2(b-y)^2(a-y)}{y}$$

und in Gegenwart des Spiegels:

$$Q_{11} = \frac{4i^2(b-y)^2(a-y)}{y}$$

Daraus folgt:  $\frac{Q_{11}}{Q_1} = 4$ .

Das praktische Ergebnis wird das sein, daß bei starken Bromkonzentrationen die Spiegelwand fast keine Verschiebung des Gleichgewichts hervorrufen wird, und daß je geringer die Anfangskonzentration genommen wird, desto stärker das Gleichgewicht verschoben wird, bis es im Grenzfall das vierfache erreicht. Die Versuche bestätigen auch diese theoretischen Forderungen zur Genüge. Die Versuchsbedingungen waren die früheren. Nur die Zimmertemperatur war  $13^{\circ}$ .

Tabelle II.

 $a = 10$  millinormal. $b = 18,66$  „

Ohne Spiegel.			Mit Spiegel.		
$t'$	$b$		$t'$	$b$	
0	18,65	$b - y = 10,35$	0	18,65	$b - y = 10,00$
45	14,95	$y = 8,30$	45	14,57	$y = 8,65$
120	11,88	$2a - y = 11,70$	120	11,76	$2a - y = 11,35$
225	10,74		225	10,47	
$\sim (b - y)$	10,35	$IIQ_1 = 1,12$	$\sim (b - y)$	10,00	$IIQ_2 = 1,28$

Daraus folgt:  $\frac{Q_2}{Q_1} = 1,14.$

Wie zu ersehen, ist  $b - y$  noch groß genug und die Absorption auch. Deshalb ist der Einfluß des Spiegels gering.

Tabelle 12.

 $a = 10$  millinormal. $b = 14,25$  „

Ohne Spiegel.			Mit Spiegel.		
$t'$	$b$		$t'$	$b$	
0	14,25	$b - y = 7,16$	0	11,25	$b - y = 7,03$
30	11,63	$y = 7,09$	30	11,12	$y = 7,22$
120	8,31	$2a - y = 12,91$	120	8,18	$2a - y = 12,78$
280	7,73		280	7,54	
$\sim (b - y)$	7,16	$HQ_1 = 1,12$	$\sim (b - y)$	7,03	$HQ_2 = 1,61$

Daraus folgt:  $\frac{Q_2}{Q_1} = 1,4.$

Tabelle 13.

Neue Lampe. Die übrigen Versuchsbedingungen waren die früheren.

 $a = 50$  millinormal. $b = 3,1$  „

Ohne Spiegel.			Mit Spiegel.		
$t'$	$b$		$t'$	$b$	
0	3,11	$b - y = 0,44$	0	3,11	$b - y = 0,39$
500 ( $b - y$ )	0,44	$y = 2,67$	500 ( $b - y$ )	0,39	$y = 2,72$
		$2a - y = 97,33$			$2a - y = 97,28$
		$HQ_1 = 0,295$			$HQ_2 = 0,837$

Daraus folgt:  $\frac{Q_2}{Q_1} = 3,0.$

Es wäre zu erwarten, daß bei noch schwächeren Bromkonzentrationen das Verhältnis sich noch mehr dem Werte 4 nähern würde.

Leider wäre es schwierig, diese Versuche anzustellen.

Wie zu ersehen, ergibt auch diese Methode eine weitere Bestätigung unserer theoretischen Forderungen.

Wir können demzufolge als bewiesen ansehen, daß das Brommolekül nicht als einheitliches Molekül  $Br_2$ , sondern als zwei photoaktive Komponenten  $Br$  und  $Br$  in die Reaktion eintritt.

Es ist zu erwarten, daß ein ähnliches Verhalten auch  $Cl_2$  und  $J_2$  ergeben werden.

Was Chlor anbetrifft, so sind auch Andeutungen vorhanden, daß er auf diese Weise reagiert. Es haben nämlich Bodenstein und Dux<sup>1)</sup> bei der Chlorknallgasreaktion gefunden, daß Chlor mit dem Quadrate seiner Konzentration in die Reaktion tritt, was den Verfassern sehr unerklärlich erschien. Von unserem theoretischen Standpunkte ist es eine Notwendigkeit und umgekehrt, es wäre wunderlich, falls das Chlor ein anderes Verhalten zeigen würde.

### **Einfluß der Lichtintensität auf das Gleichgewicht.**

#### **Dritte Versuchsreihe.**

Nachdem wir die photochemische Ordnung der Reaktion festgestellt haben, können wir zur experimentellen Prüfung der nächsten aufgeworfenen Frage, des Einflusses der Lichtintensität, schreiten. Es fragt sich nun, ob die Lichtintensität in der ersten oder zweiten Potenz in die Gleichung einzusetzen ist.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine Lichtschwächung nach der Pauspapiermethode vorgenommen, indem vor dem Lichtfilter eine variierende Zahl der Papierschichten angebracht wurde.

Der Extinktionskoeffizient oder, nach unserer Terminologie, die dekadische Absorptionskonstante ist gleich 0,108 gefunden worden.

Demzufolge wird die Lichtschwächung durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$J_n = J_0 10^{-0,108 n},$$

wo  $n$  — die Zahl der Papierschichten bedeutet.

Nimmt man  $J_0 = 100\%$ , so erhält man folgende Lichtschwächungen:

**Tabelle 14.**

$n = 0$	$J = 100\%$
$n = 2$	$J_n = 61\%$
$n = 5$	$J_n = 29\%$
$n = 9$	$J_n = 11\%$

Die Gleichgewichtskonstanten verhalten sich wie die Lichtintensitäten, bzw. wie ihre Quadrate; d. h. wir müssen

entweder  $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{J_2}{J_1}$  oder  $\frac{Q_1}{Q_2} = \left(\frac{J_2}{J_1}\right)^2$   
erhalten.

<sup>1)</sup> Bodenstein und Dux, Zeitschr. f. phys. Ch. 85. 297. 1913.

Der Versuch muß entscheiden, welche von diesen Gleichungen den Tatsachen entspricht. Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie bei der ersten Versuchsreihe.

Tabelle 15.

$n = 0$		
$a = 50$ millinormal		
$b = 12,92$ „		
$t'$	$b$	
0	12,92	$b - y = 1,42$
36	8,07	$y = 11,50$
78	4,91	$2a - y = 88,50$
168	2,51	
328	1,58	$IQ = 0,54$
$\sim (b - y)$	1,42	

Tabelle 16.

$n = 2$		
$a = 50$ millinormal		
$b = 11,50$ „		
$t'$	$b$	
0	11,50	$b - y = 1,74$
30	9,37	$y = 9,76$
60	7,08	$2a - y = 90,24$
105	4,91	
240	2,29	$IQ = 0,91$
360	1,96	
$\sim (b - y)$	1,74	

Tabelle 17.

$n = 5$		
$a = 50$ millinormal		
$b = 20,38$ „		
$t'$	$b$	
0	20,38	$b - y = 4,03$
30	17,77	$y = 16,35$
90	13,41	$2a - y = 83,65$
120	11,44	
180	8,72	$IQ = 1,72$
300	5,67	
$\sim (b - y)$	4,03	

Tabelle 18.

$n = 9$		
$a = 50$ millinormal		
$b = 20,38$ „		
$t'$	$b$	
0	20,38	$b - y = 6,65$
40	18,42	$y = 13,73$
120	15,26	$2a - y = 86,27$
180	13,08	
265	9,76	$IQ = 3,63$
360	8,29	
$\sim (b - y)$	6,65	

In der Tabelle 19 sind die aus den erhaltenen  $Q$ -Werten berechneten Lichtintensitäten angegeben. Wie zu ersehen, ist die Entscheidung in dem Sinne gefallen, daß die Lichtintensität in der ersten Potenz zu nehmen ist.

Tabelle 19.

$N$	$n$	$J_0/J_n = Q_n/Q_0$ berechnet	Tatsächliche Lichtschwächung
15	0	100%	100%
16	2	59%	61%
17	5	31%	29%
18	9	15%	11%

### Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht.

Da der Temperaturkoeffizient der entgegengerichteten Dunkelreaktion größer ist, als der der Lichtreaktion, so muß die Temperaturerhöhung zuungunsten der Dibromidbildung wirken.

Der Temperaturkoeffizient des Bromatoms wurde seinerzeit von mir gleich 1,40 gefunden. Aus der Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur kann man den Temperaturkoeffizienten des Dunkelvorgangs bestimmen. Bezeichnen wir ihn durch  $x$ .

Für eine bestimmte Temperatur ist:

$$Q_1 = \frac{K_d}{K_2}$$

Für eine andere Temperatur, die um  $10^0$  höher liegt, wird:

$$Q_2 = \frac{K_d \cdot x}{K_2 \cdot 1,4}$$

Und für eine Temperatur, die um  $n \cdot 10^0$  höher liegt, wird:

$$Q_3 = \frac{K_d x^n}{K_2 (1,4)^n}$$

Daraus folgt:

$$Q_2 = Q_1 \frac{x}{1,4} \quad \text{und} \quad Q_3 = Q_1 \frac{x^n}{(1,4)^n}$$

oder

$$x = \frac{Q_2 \cdot 1,4}{Q_1} = \sqrt[n]{\frac{Q_3 \cdot (1,4)^n}{Q_1}}$$

#### Vierte Versuchsreihe.

Die Versuchsbedingung war dieselbe wie bei der ersten Versuchsreihe, nur die Zimmertemperatur war =  $15^0$ .

$a = 10$  millinormal,  $b = 18,53$  millinormal.

Tabelle 20.

$T = 7^0$		
$t'$	$b$	
0	18,53	$b - y = 10,10$
30	15,66	$y = 8,43$
60	13,68	$2a - y = 11,57$
90	12,26	
135	11,24	
255	10,48	$IIQ = 1,08$
$\sim (b - y)$	10,10	

Tabelle 21.

$T = 17^0$		
$t'$	$b$	
0	18,90	$b - y = 11,88$
50	13,92	$y = 7,02$
110	12,63	$2a - y = 12,98$
170	12,40	
230	12,14	$IIQ = 1,57$
$\sim (b - y)$	11,88	

Tabelle 22.

$T = 27^0$		
$t'$	$b$	
0	18,53	$b - y = 13,29$
51	14,56	$y = 5,24$
110	13,68	$2a - y = 14,76$
205	13,42	
$\sim (b - y)$	13,29	$IIQ = 2,51$

Tabelle 23.

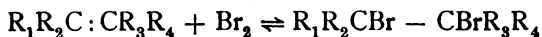
Versuchs- kombination $N$	$TK$ für Dunkel- reaktion
20—21	2,04
21—22	2,23
20—22	2,14
	Mittel 2,14

2\*

Wie zu erwarten war, hat der *TK* der Dunkelreaktion einen viel größeren Wert; demzufolge muß auch die Temperaturerhöhung zu ungunsten der Dibromidbildung wirken.

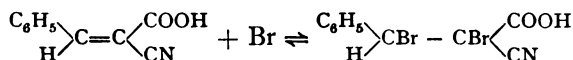
### Kurze Zusammenfassung und Schluß.

1. Die Reaktionsklasse der Bromaddition an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe vom Typus



wurde als umkehrbare Vorgänge charakterisiert, dessen Gleichgewichtslage sowohl im Dunkeln als auch im Lichte nicht nur durch Temperatur, Konzentration, Medium und Lichtintensität, sondern auch durch den Charakter der anhängenden Radikale bedingt wird. Es wurde noch die Vermutung ausgesprochen, daß die äußersten ultravioletten Strahlen auf diese Reaktion im entgegengesetzten Sinne, wie die langwelligeren Strahlen, einwirken müssen.

2. Es wurde die umkehrbare Reaktion der Bromaddition an  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril:



im Lichte näher untersucht.

3. Es hat sich dabei das Resultat ergeben, daß Brom nicht als einheitliches Molekül  $Br_2$ , sondern als  $2Br$  proportional dem Quadrate der von ihm absorbierten Energie in die Reaktion eintritt, und daß die Gleichgewichtsverschiebung proportional der ersten Potenz der Lichtintensität erfolgt. Demzufolge erhält die Gleichgewichtsformel folgende Gestalt:

$$Q = \frac{J[1 - e^{-i\beta(b-y)}]^2(a-y)}{\beta y},$$

wo  $y$  die Gleichgewichtskonzentration des Dibromids bedeutet.

4. Der Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion des Dibromidzerfalls wurde aus den entsprechenden Gleichgewichtsverschiebungen bestimmt und gleich 2,14 gefunden.

Der experimentelle Teil dieser Untersuchung wurde im Jahre 1915—16 ausgeführt und in den Berichten der Kaiserl. Akad. zu Petersburg (1916) veröffentlicht.

## Literatur.

- H. Bauer, B. B. **37**. 3317. 1904; Journ. f. prakt. Chem. [2] **72**. 206. 1905; Zeitschr. f. Elektroch. **12**. 788. 1906; Chem. Ztg. **30**. 192. 1906.
- H. Bauer und Moser, B. B. **40**. 918. 1907.
- H. Moser, Inaug.-Diss. Würzburg 1908.
- J. Plotnikow, Reaktionsgeschw. bei tiefen Temperaturen. Inaug.-Diss. Leipzig 1905; Zeitschr. f. phys. Chem. **53**. 605. 1905; „Photochemie“, Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1909; Photochemische Studien, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**. Heft 5. 1911; **78**. Heft 5. 1911; **79**. 641. 1912; Monographie russ. Moskau, 1912 und 1915.
- J. Thiele, Annal. d. Chem. **306**. 88.
- Reicher, van't Hoff's stud. chem. Dyn. 196. 1896.
- Herz und Mylius, B. B. **39**. 3816. 1906.
- Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] **60**. 286.
- Hinrichsen, Annal. d. Chem. **336**. 223.
- Claisen u. Crismer, Annal. d. Chem. **218**. 140.
- Liebermann, B. B. **28**. 143.
- Carrick, Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**. 500.
- Bechert, Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**. 16.
- Fiquet, Annal. d. Chim. Phys. [6] **29**. 433.
- Fittig u. Bari, Annal. d. Chem. **216**. 176.
- Rupe, Annal. d. Chem. **256**. 21.
- Bistrzycki und Stelling, B. B. **34**. 3081.
- Frost, Annal. d. Chem. **250**. 157.
- Biltz, Annal. d. Chem. **296**. 230.
- V. Mayer und Frost, Journ. f. prakt. Chem. **250**. 156.
- Suart, Soc. Ch. **49**. 361.
- Riedel, Journ. f. prakt. Chem. [2] **54**. 545.
- Schenck, B. B. **37**. 3453. 1904.
- M. Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**. 1. 1897; **61**. 447. 1907; **85**. 297. 1913.
- Hell und Wiegandt, B. B. **37**. 1431, 457. 1904.
- Sudborough und Thomas, Proceed. Chem. Soc. **22**. 318.
- Hantzsch und Dennstorff, Annal. d. Chem. **349**. I.
- L. Bruner, Zeitschr. f. phys. Chem. **41**. 514.
- A. Coehn, Jahrb. d. Rad. **7**. 636. 1911.
- A. Coehn und K. Stuckart, Zeitschr. f. phys. Chem. **91**. 772. 1916.

Berlin, 19. Januar 1919.

(Eingegangen am 22. Januar 1919.)



## Photochemische Studien.

### VIII. Periodische Lichtreaktionen.

Von

Joh. Plotnikow.

Mit 4 Figuren im Text.

**Inhalt:** Einleitung. I. Die Chloraddition an  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril. Einfluß der Nitrilkonzentration auf die Geschwindigkeit. Einfluß der Chlorkonzentration. II. Einwirkung von Chlor auf reines  $\text{CCl}_4$ . III. Versuche im Sonnenlichte und im reinen Tetrachlorkohlenstoff. IV. Der periodische Charakter der Reaktion zwischen Chlor und  $\text{CCl}_4$ . V. Allgemeine Betrachtungen über die periodischen Erscheinungen. Kurze Zusammenfassung und Schluß.

#### Einleitung.

In meiner vorigen Abhandlung wurde der Gleichgewichtszustand der Reaktion: Brom +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{COOH})\text{CN}$  ( $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril) eingehend experimentell untersucht und im Einklange mit meinen theoretischen Schlußfolgerungen gefunden, daß derselbe durch folgende Formel

$$Q = \frac{J[1 - e^{-i\beta(b-y)^2}(\alpha - y)]}{p\gamma}$$

wiedergegeben wird.

Demzufolge reagiert das Brommolekül ( $\text{Br}_2$ ) nicht als einheitliches Molekül, sondern als zwei selbständige photoaktive Komponenten Br und Br.

Die nächste Aufgabe, die ich mir gestellt habe, war die Wiederholung dieser Versuche mit Chlor als photoaktiver Komponente, um einerseits zu bestimmen, ob Chlor auch nach der zweiten photochemischen Ordnung reagiert und nach welcher Richtung das Gleichgewicht verschoben wird.

Bekanntlich ergibt Chlor immer viele photochemische Anomalien und bereitet jedem Photochemiker viel Schwierigkeiten beim Experimentieren. Auch hier mußte ich gefaßt sein, auf irgendwelche Anomalien zu stoßen, aber die Tatsachen übertrafen jede Erwartung. Es haben sich derartige merkwürdige Erscheinungen ergeben, daß die Untersuchung ganz nach anderer Richtung geleitet

werden mußte, und schließlich bin ich zur Entdeckung der „periodischen“ photochemischen Reaktionen der Chloreinwirkung auf reines Kohlenstofftetrachlorid ( $\text{CCl}_4$ ) gelangt. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Untersuchung über Bromaddition.

Die Bedeutung der Buchstaben war dieselbe, nur daß b die Konzentration von Chlor in Millimol bedeutete.

Die Zimmertemperatur schwankte zwischen  $15^\circ$  bis  $20^\circ$ .

Das Chlor wurde durch Einwirkung reiner  $\text{HCl}$  auf  $\text{KMnO}_4$  dargestellt.

### I. Chloraddition an $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril.

Zuerst mußte der Einfluß der Nitrilkonzentration auf den vermuteten Gleichgewichtszustand untersucht werden.

Hier bin ich sofort auf eine Anomalie gestoßen, die ganz unerklärlich war und darin bestand, daß das Chlor mit dem Nitril nach dem Reaktionsverlauf von nullter Ordnung, d. h. linear reagiert.

Bekanntlich erhält man lineare Reaktionen nur im Falle sehr starker Lichtabsorption der photoaktiven Komponente. Hier ist dies aber nicht der Fall. Die geringen zur Reaktion verwendeten Chlorkonzentrationen absorbieren die blauen Strahlen  $\lambda = 436 \mu\mu$  sehr wenig. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist viel geringer, als die der Bromeinwirkung; das ist auch überraschend, weil doch Chlor ein aktiveres Element ist. Die dritte merkwürdige Anomalie besteht darin, daß die Nitrilkonzentration von 0 bis 15 millinormaler Konzentration eine geringe Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt, und nachher über diese Konzentration hinaus bis 350 millinormal überhaupt ohne Einfluß bleibt.

Da der Reaktionsverlauf sich linear gestaltet, d. h. von der Konzentrationsänderung unabhängig ist, so müßte die Anfangskonzentration auch ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sein. Dies ist aber nicht der Fall. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante veränderte sich proportional der Anfangskonzentration von Chlor.

Verzichtet man überhaupt auf das Nitril, so ergibt sich das merkwürdige Resultat, daß auch in dem reinen Kohlenstofftetrachlorid eine Abnahme der Chlorkonzentration erfolgt.

In den nachfolgenden beiden Versuchsreihen sind die Resultate der oben erwähnten Versuche angeführt.

## Erste Versuchsreihe. •

Die Versuchstemperatur war gleich  $17^{\circ}$  genommen. Wirksam war blaues monochromatisches Licht  $\lambda = 436 \mu\mu$ .

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der linearen Abnahme der Chlorkonzentration wurde nach der Formel

$$k = \frac{b_0 - b_t}{t}$$

berechnet.

Tabelle 1.

$\alpha = 90$  millinormal

$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	8,66	—
125	8,01	5,2
180	7,70	5,3
300	7,08	5,3
420	6,39	5,4
550	5,81	5,2
790	4,66	5,1
		Mittel 5,3

Tabelle 2.

$\alpha = 50$  millinormal

$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	8,54	—
120	7,91	5,2
240	7,35	5,0
360	6,72	5,1
540	5,88	5,0
		Mittel 5,0

Tabelle 3.

$\alpha = 180$  millinormal

$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	8,24	—
120	7,70	4,5
220	7,12	5,0
300	6,78	4,9
420	6,16	5,0
540	5,54	5,0
		Mittel 5,0

Tabelle 4.

$\alpha = 25$  millinormal

$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	8,33	—
120	7,70	5,2
240	7,07	5,2
360	6,44	5,2
540	5,46	5,3
		Mittel 5,2

Tabelle 5.

$\alpha = 10$  millinormal

$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	11,37	—
120	10,85	4,3
240	10,37	4,2
340	9,94	4,2
420	9,59	4,2
540	9,17	4,1
		Mittel 4,2

Tabelle 6.

$\alpha = 1$  millinormal

$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	11,20	—
120	10,64	4,6
240	10,15	4,4
340	9,80	4,1
420	9,45	4,2
540	9,03	4,0
		Mittel 4,3

Tabelle 7.

$a = 360$ millinormal		
$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	8,09	—
120	7,47	5,2
220	6,93	5,2
300	6,58	5,0
420	5,93	5,1
540	5,39	5,0
	<u>Mittel</u>	5,1

Tabelle 8.

$a = 15$ millinormal		
$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	8,38	—
120	7,77	5,0
260	7,37	3,5
540	6,43	3,6
	<u>Mittel</u>	4,0

Da die Konstante proportional der Anfangskonzentration sich verändert, so würden in der Tabelle 9 diese auf die Anfangs-

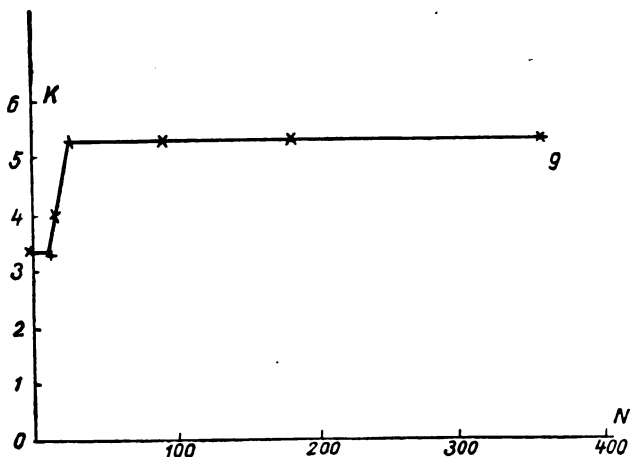


Fig. 1.

konzentration 8,5 millinormal reduziert und die Resultate durch die Kurve in der Fig. 1 wiedergegeben.

Tabelle 9.

$N$	$a$	$b$	$k \cdot 10^3$ gef.	$k \cdot 10^3$ reduzierte
1	90	8,66	5,3	5,2
2	50	8,54	5,0	5,0
3	180	8,24	5,0	5,2
4	25	8,33	5,2	5,2
5	10	11,97	4,2	3,2
6	1	11,20	4,3	3,2
7	360	8,09	5,1	5,3
8	15	8,38	4,0	4,0

Aus der Kurve ist deutlich zu ersehen, daß auch bei Abwesenheit von Nitril die Reaktion vor sich geht und daß das Nitril eine anfangs geringe Beschleunigung ergibt um bei größeren Konzentrationen ganz ohne Einfluß zu sein.

Das Endresultat dieser Versuchsreihe können wir in Worten kurz so fassen, daß wir keine Chloradditionsreaktion, sondern eine uns unbekannte Reaktion der Einwirkung von Chlor auf reines  $\text{CCl}_4$  gemessen haben.

Demzufolge mußte ich von meinem eigentlichen Thema absehen und die weiteren Versuche dieser merkwürdigen Reaktion widmen.

## II. Die Einwirkung von Chlor auf reines $\text{CCl}_4$ .

### Zweite Versuchsreihe.

In dieser Versuchsreihe wurde ohne Nitril gearbeitet. Die Versuchsbedingungen waren dieselben. In den Versuchen Tabelle 17, 18, 19 wurden alle Strahlen der Uviolampe verwendet.

Tabelle 10.

$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	13,80	—
60	13,47	5,5
120	13,10	5,8
240	12,43	5,6
360	11,77	5,6
420	11,40	5,7
540	10,69	5,7
Mittel		5,65

Tabelle 11.

$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	29,05	—
127	27,79	10,0
180	27,16	10,5
300	26,18	9,6
425	25,06	9,4
480	24,50	9,5
600	23,38	9,5
Mittel		9,7

Tabelle 12.

$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	6,37	—
125	6,06	2,5
300	5,60	2,6
440	5,18	2,7
600	4,73	2,7
Mittel		2,7

Tabelle 13.

$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	2,52	—
120	2,45	0,6
180	2,38	0,8
300	2,31	0,7
420	2,14	0,9
600	2,03	0,8
Mittel		0,8

Tabelle 14.

$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	22,12	—
60	21,60	8,3
120	21,07	8,8
180	20,58	8,7
240	20,02	8,8
300	19,46	8,8
420	18,65	8,3
600	17,57	7,3
Mittel		8,5

Tabelle 15.

$t'$	$b$	$k \cdot 10^3$
0	18,03	—
120	17,25	6,5
250	16,33	6,8
340	15,69	6,9
420	15,12	7,0
540	14,34	6,8
Mittel		6,8

Tabelle 16.

Nr.	$b$	$k \cdot 10^3$
10	13,80	5,65
11	29,05	9,7
12	6,37	2,7
13	2,52	0,8
14	22,12	8,5
15	18,03	6,8

In der Tabelle 16 sind die Resultate zusammengestellt und in der Fig. 2 in Gestalt einer Kurve wiedergegeben. Wie zu er-

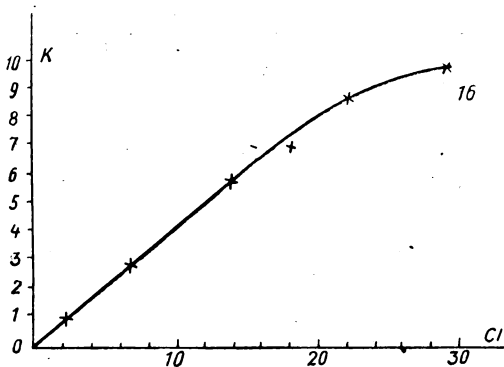


Fig. 2.

sehen, ändert sich die Konstante mit der Anfangskonzentration anfangs linear und erst bei großen Konzentrationen von Chlor biegt sich die Kurve, und die Veränderung von  $k$  erfolgt langsamer.

Irgendeine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens kann noch nicht gegeben werden.

In den nächsten Versuchen, die ohne Lichtfilter ausgeführt wurden, ergab sich überhaupt keine Konstanz und der Reaktionsverlauf gestaltete sich sehr merkwürdig.

Tabelle 17.

Alle Strahlen

$t'$	$b$
0	14,13
120	12,28
240	12,73
360	12,73
540	13,62

Tabelle 18.

Alle Strahlen

$t'$	$b$
0	16,61
150	14,04
330	14,43
480	15,76
690	17,00
1020	18,17
1230	18,10
1630	17,70

Tabelle 19.

Alle Strahlen

$t'$	$b$
0	9,51
120	7,77
270	8,11
390	8,51
540	9,11
700	9,51
810	9,72

Die Resultate dieser drei Versuche sind äußerst merkwürdig. Sie ergeben anfangs eine Abnahme der Chlorkonzentration, die nachher wieder zu wachsen beginnt. In manchen Fällen wird sie sogar größer als die Anfangskonzentration und dann nimmt sie wieder ab. Wir erhalten somit ein unregelmäßiges periodisches Schwanken der Chlorkonzentration, die durch gleichzeitiges Zusammenwirken aller Strahlen der Uviollampe verursacht wird.

Da diese Versuche mit dem Beginn der Sommerferien 1916 zusammenfielen, so mußten sie einstweilen eingestellt werden. Zu gleicher Zeit wurden aber eine Reihe von verschiedenen Chlorlösungen in eingeschmolzenen Röhren der Einwirkung des Sonnenlichtes preisgegeben. Eine ähnliche Versuchsreihe wurde zum Vergleich auch im Dunkeln ausgeführt. Im Herbst wurden die Versuche fortgesetzt.

Verschiedene Zusätze, wie Jod und Wasser, ergaben keine nennenswerten Veränderungen in dem Charakter des Reaktionsverlaufs.

Derselbe trägt einen unregelmäßigen periodischen Charakter. Die besten Perioden ergab der Versuch 24 (6 Perioden).

Versuch 18 ergab ein Maximum, dessen Konzentration die Anfangskonzentration übersteigt. Versuch 29 scheint einen Gleichgewichtszustand zu ergeben.

Die übrigen Versuche ergaben weniger charakteristische Kurven.

Zum Schluß wurde noch ein Versuch mit einem monochromatischen Lichtfilter  $\lambda = 366 \mu\mu^1$ ) gemacht, und dieser ergab wieder einen linearen Verlauf für die Chlorkonzentrationsabnahme.

Somit tritt immer deutlicher die Tatsache zum Vorschein, daß diese Periodizität der Konzentrationsänderung von Chlor in erster

<sup>1)</sup> Dieses Lichtfilter und auch das für die blauen Strahlen wurde von meinem Schüler G. Potapenko nach der von ihm ausgearbeiteten Methode hergestellt, wofür ich ihm meinen Dank schuldig bin.

Linie durch das Zusammenwirken verschiedener Strahlen und dann möglicherweise durch katalytische Einflüsse bedingt wird.

Dritte Versuchsreihe.

Tabelle 20.

I.

Sonnenbelichtung vom 1. Mai bis 1. Oktober 1916.

	Reaktionsgemisch	Chlor in Millimol		Änderung in %
		Anfangs- konzentration	End- konzentration	
1	Reines $\text{CCl}_4$ (gew. Glas) . . . . .	0	17,70	?
2	" " (Uviolglas) . . . . .	0	0,11	?
3	" " + Spuren $\text{Cl}_2$ (gew. Glas) .	0	0	0
4	" " + $\text{Cl}_2$ (gew. Glas) . . . . .	15,47	7,83	ca. - 50
5	" " + $\text{Cl}_2$ (Uviolglas) . . . . .	14,63	10,35	- 50
6	" " + $\text{Cl}_2$ + Jodspur. (gew. Glas)	14,42	5,74	- 60
7	" " + $\text{Cl}_2$ (Äskulinfilter) . . . .	13,37	5,48	- 60
8	" " + $\text{J}_2$ + Chlorspuren . . . . .	5,88	3,05	- 48
9	" " + $\text{Cl}_2$ (Nitrosodimethyl- anilinfilter) . . . . .	13,37	14,27	+ 7

II.

Dunkelversuche vom 1. Mai bis 1. Oktober 1916.

10	Reines $\text{CCl}_4$ . . . . .	4 Jahre aufbewahrt, keine Spuren von $\text{Cl}_2$		
11	" " + Spuren $\text{Cl}_2$ . . . . .	0	0	0
12	" " + $\text{Cl}_2$ . . . . .	15,12	15,74	ca. + 4
13	" " (Zweistünd. Vorbelichtung mit blauem Licht) . . . . .	14,42	14,27	- 1
14	" " $\text{Cl}_2$ + Jodspuren . . . . .	14,42	14,62	+ 1
15	" " + $\text{Cl}_2$ (Vorbelicht. 2 Std. mit Uviollicht) . . . . .	11,97	11,57	- 3
16	" " + $\text{J}_2$ + Chlorspuren . . . . .	5,88	3,05	- 48

Diese beiden Tabellen ergeben uns folgende Resultate:

1. Reines  $\text{CCl}_4$ , das im Dunkeln vollständig beständig ist, erleidet im Lichte Veränderungen, in dem sich freies Chlor bilden kann (Nr. 1 u. 10).

2. Die Zusammensetzung des Lichtes spielt dabei eine große Rolle, indem anscheinend die langen Wellen die Chlorabsorption, die kürzeren die Chlorbildung begünstigen (Nr. 4, 5, 7 u. 9).

3. Die Dunkelversuche haben nichts Charakteristisches ergeben, außer dem Versuch Nr. 16, der eine starke Abnahme des Jodtiters ergab, falls Spuren von Chlor zugegen waren. Reines Jod reagiert nicht. Im Lichte (Nr. 8) erhob sich dieselbe Prozentveränderung.



4. Es sei noch auf eine Erscheinung aufmerksam gemacht, nämlich, daß die im Lichte lange gestandene Chlorklösung einen tieferen Gelbton als die frisch hergestellte hellgrünliche Lösung erhält.

Die auf meine Veranlassung von meinem früheren Assistenten Prof. N. v. Peskoff gemachten photometrischen Messungen für die blaue Linie  $436 \mu\mu$  ergaben folgendes:

- |   |          |                          |
|---|----------|--------------------------|
| 1. Alte langbelichtete Chlorklösung v. d. Konz. | 0,19436  | ergab $\epsilon = 1,204$ |
| 2. " " " " " "                                  | 0,07482  | " $\epsilon = 1,220$     |
| 3. Frisch hergestellte Lösung " " "             | 0,022015 | " $\epsilon = 1,205$     |

Wie zu ersehen, ergab sich für den Extinktionskoeffizienten der blauen Strahlen keine Veränderung seines Wertes.

Es ist demzufolge zu erwarten, daß in anderen Spektralteilen eine Veränderung nachzuweisen sein wird. Von weiteren Versuchen in dieser Richtung wurde abgesehen.

### III. Periodischer Charakter der Reaktion $\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$ .

#### Vierte Versuchsreihe.

Der Versuch 18 ergab ein merkwürdiges Bild für den Reaktionsverlauf. Es hat sich erst ein Minimum, dann ein Maximum ergeben, wobei die Chlorkonzentration im Maximum die Anfangskonzentration übersteigt.

Die Versuche im Sonnenlichte haben uns das wichtige Resultat geliefert, daß auch reines  $\text{CCl}_4$  Chlor abspalten kann und je nach der Art der einwirkenden Strahlen eine Chlorbildung oder eine Chlorabsorption stattfinden kann. Somit liegt ein Zusammenwirken verschiedener Einflüsse vor, die diese Konzentrationschwankung hervorrufen.

Es ist somit die Frage zu entscheiden, ob dieses Schwanken schließlich zu irgendwelchem Gleichgewichtszustand führt, oder ob es so lange fort dauert, wie das Licht einwirkt. Zu diesem Zwecke wurde die unten angegebene Versuchsreihe angestellt.

Eine Reihe von Versuchen wurde mit frisch hergestellten Lösungen ausgeführt, für die andern Versuche wurde die 5 Monate lang im Sonnenlichte vorbelichtete Lösung verwendet. Die Versuche dauerten ununterbrochen 40 Stunden = 2 Tage und 1 Nacht.

Es mußte die ganze Zeit für Konstanz der Temperatur und der Lichtintensität gesorgt werden; in bestimmten Zeitintervallen wurde titriert. Aus diesem Grunde war die Ausführung dieser Versuche sehr ermüdend. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind durch die

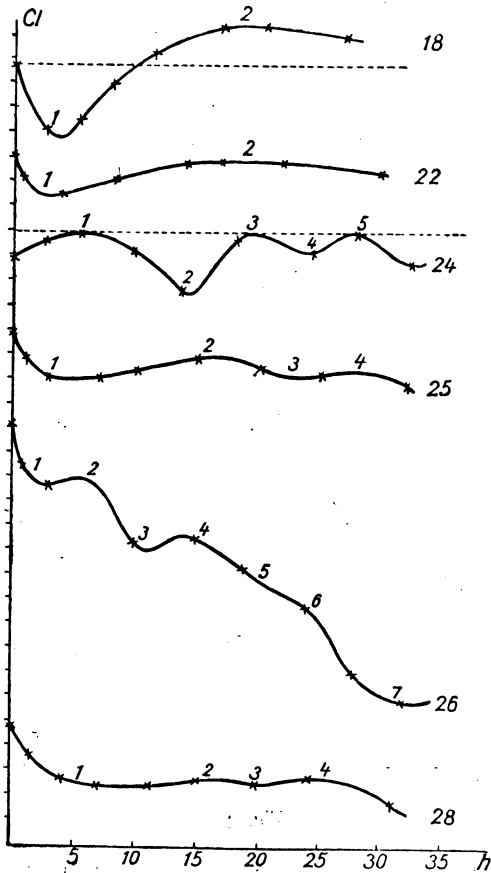


Fig. 3.

Kurven der Fig. 3 und 4 veranschaulicht. Wie zu ersehen, sind die Resultate sehr merkwürdig. Das erste, was sehr augenfällig wirkt, ist die Unproduzierbarkeit der Versuche. Das deutet darauf hin, daß hier verschiedene katalytische Einflüsse im Spiele sind, die vorläufig unfaßbar sind. Die Frage, ob die Reaktion einem Gleichgewichtszustand zustrebt, bleibt offen. Denn, obgleich ein Gleich-

gewichtszustand nicht erreicht worden ist, schreitet die Reaktion dennoch derart langsam vor, daß ein solcher erst später eintreten kann.

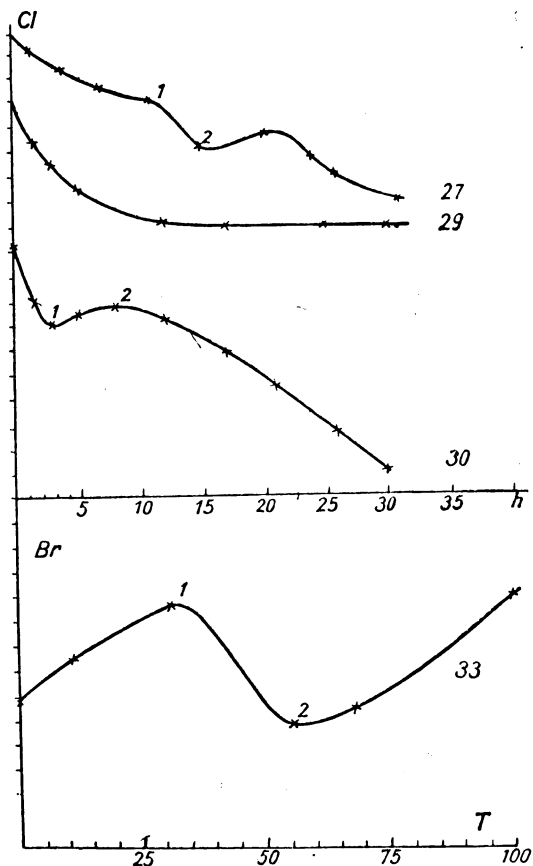


Fig. 4.

Tabelle 21.

$T = 7^{\circ}$ . Alle Strahlen.  
Reaktionsgemisch wurde aus dem Rohre  
Nr. 4 der Sonnenversuche (Tabelle 20)  
entnommen.

$t'$	Cl-millinorm.
0	8,00
60	8,00
220	7,79
480	7,78
1320	7,00
1800	6,70

Tabelle 22.

Versuchsbedingungen dieselben. Das  
Reaktionsgemisch wurde der Röhre  
Nr. 12 entnommen.

$t'$	Cl-millinorm.
0	15,14
60	13,92
220	13,31
480	13,83
840	14,48
1020	14,53
1320	14,53
1800	14,00

Tabelle 23.

Das Reaktionsgemisch stammt aus der Röhre Nr. 9. Das übrige ebenso. Dem Reaktionsgemisch wurde ein Wassertropfen hinzugefügt.

$t'$	Cl-millinorm.
0	7,66
150	7,92
330	8,14
610	8,61
840	8,53
1140	8,44
1470	8,55
1660	8,27
1800	8,10
1950	7,80

Tabelle 24.

Das Reaktionsgemisch aus der Röhre Nr. 15. Mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser vermischt. Das übrige ebenso.

$t'$	Cl-millinorm.
0	10,88
150	11,40
330	11,75
610	11,05
840	9,31
1140	11,57
1470	10,79
1660	11,75
1800	11,05
1950	10,27

Tabelle 25.

Frisch hergestellte Lösung. Übrige id.

$t'$	Cl-millinorm.
0	11,87
60	10,66
185	9,80
420	9,80
600	10,25
900	10,66
1260	10,15
1500	10,06
1680	10,15
1920	9,46

Tabelle 26.

Wie bei Tabelle 25.

$t'$	Cl-millinorm.
0	27,09
60	25,16
185	24,42
420	24,32
600	22,02
900	22,19
1140	21,07
1400	19,44
1680	16,60
1920	15,48

Tabelle 27.

Dasselbe wie bei 25 und 26. Spuren von Jod (0,1 millinorm.) hinzugefügt.

$t'$	Cl-millinorm.
0	15,57
90	15,05
240	14,28
420	13,52
660	12,81
900	10,84
1200	11,27
1440	10,41
1560	9,80
1860	8,73

Tabelle 28.

Dasselbe wie vorher. 1 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugefügt.

$t'$	Cl-millinorm.
0	11,61
90	10,32
240	9,37
420	9,25
660	9,12
900	9,37
1200	9,12
1440	9,20
1860	8,70

Tabelle 29.

$T = 18,5^{\circ}$ . Das Reaktionsgemisch, durch Verdünnen einer stark konzentrierten 5 Monate im Sonnenlichte gestandenen Lösung hergestellt.

$t^h$	Cl-millinorm.
0	9,03
1,5	7,14
3,0	6,28
5,0	5,30
8,0	4,30
12,0	4,04
17,0	3,96
25,0	3,87
30,0	3,87

Tabelle 30.

Dasselbe wie bei Nr. 29, nur mit einem Wassertropfen vermischt.

$t^h$	Cl-millinorm.
0	16,17
1,5	13,76
3,0	12,90
5,0	13,24
8,0	13,50
12,0	13,07
17,0	11,35
21,0	10,32
26,0	8,43
30,0	6,97

Tabelle 31.

Monochromatisches Licht  $\lambda = 366 \mu\mu$ .  
 $T = 18,5^{\circ}$ . Frisch hergestellte Lösung.

$t^h$	Cl-millinorm.	$k = \frac{Cl_1 - Cl_2}{t}$
0	13,76	—
1,0	12,80	<b>1,16</b>
3,5	11,61	0,60
6,0	10,15	0,60
9,0	8,60	0,57
12,0	6,88	0,57
		Mittel 0,59

Tabelle 32.

Dasselbe wie bei Nr. 31.

$t^h$	Cl-millinorm.	$k$
0	14,00	—
1,0	12,90	<b>1,10</b>
3,5	11,78	0,63
6,0	10,32	0,61
9,0	8,69	0,59
12,0	6,97	0,58
		Mittel 0,60

#### IV. Allgemeine Betrachtungen über die periodischen Erscheinungen.

Werfen wir einen kurzen Blick auf die vorhandene Literatur, um uns Einsicht zu verschaffen, in welchem Verhältnis die von uns beobachtete Erscheinung zu den anderen sogenannten periodischen Erscheinungen steht.

Als klassisches Beispiel derartiger Erscheinungen wird die bekannte katalytische Zersetzung von  $H_2O_2$  an der Quecksilber-Oberfläche in allen Vorlesungen vorgeführt. Diese von Bredig und Antropoff eingehend untersuchte Reaktion besteht darin, daß die Bildung des gasförmigen Sauerstoffs nicht kontinuierlich, sondern diskontinuierlich verläuft. Dies rührt daher, daß die Quecksilberoberfläche in bestimmten Zeitperioden mit einem dünnen Häutchen sich bedeckt, wodurch die katalytische Wirkung gehemmt wird. Das Häutchen zerrißt weiter, die reine Quecksilberoberfläche tritt in Berührung mit  $H_2O_2$ , zersetzt es katalytisch, es erfolgt eine heftige Gasentwicklung, die sich wieder vermindert und zuletzt auf-

hört, worauf das Spiel von neuem beginnt und so lange fort dauert, bis das ganze  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$  zersetzt ist. Wie zu ersehen, ist diese Reaktion irreversibel, indem sie die ganze Zeit in einer Richtung des Zerfalls des  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor sich geht und von einer Rückbildung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  keine Rede sein kann. Es erfolgt nur eine periodische Unterbrechung des Vorgangs, der fortwährend in einer Richtung verläuft. Im Grunde genommen ist das keine periodische Reaktion, sondern ein kontinuierlicher Vorgang, der periodisch unterbrochen wird. Aus diesem Grunde wäre es richtiger, derartige Erscheinung als pseudoperiodische zu bezeichnen, zum Unterschied von echter periodischer Erscheinung, die in periodischer Rückkehr zum Anfangszustand, mit der Regeneration des Systems verbunden, besteht.

Zu derselben Klasse der Erscheinung gehört auch die Passivität der Metalle.<sup>1)</sup> In diese Klasse der pseudoperiodischen Erscheinung können wir ebenso den radioaktiven Zerfall der Elemente einordnen. Bekanntlich verläuft dieser Vorgang nach einer Richtung, indem ununterbrochen der Zerfall des Radium-, bzw. Uranatoms erfolgt. Versuchen wir aber uns ein Bild über den Reaktionsverlauf nach der Bildung der  $\alpha$ -Teilchen zu schaffen, so werden wir den Eindruck einer periodischen Reaktion erhalten, und zwar aus folgenden einfachen Gründen. Diese beiden Elemente zerfallen in eine Reihe anderer radioaktiver Elemente, von denen einige bei weiterem Zerfall oder weiterer Umwandlung die  $\alpha$ -Teilchen emittieren, andere dagegen nicht. Aus diesem Grunde werden wir keine kontinuierliche, sondern in bestimmten Perioden unterbrochene Bildung der  $\alpha$ -Teilchen erhalten, bis ein bestimmtes Radiumquantum in das inaktive Blei sich verwandelt hat. Auch hier erfolgt keine Rückbildung von Radium.

Auch die bekannte Erscheinung der Solarisation der photographischen Platten gehört zu den pseudoperiodischen Erscheinungen. Erfolgt die Belichtung des Halogensilbers im geschlossenen Gefäß, so wird freies Halogen bis zu einer bestimmten Konzentration gebildet, und dann stellt sich ein Gleichgewicht ein. Verdunkelt man, so bildet sich wieder Halogensilber. Im Freien erfolgt aber der Prozeß kontinuierlich nach der Richtung der Silbersalzzersetzung, und es findet keine Rückwandlung des Silberhalogens statt. Bearbeitet man das belichtete Silbersalz mit Entwicklern, so erhalten

---

<sup>1)</sup> Lit.-Ber. R. Kremann, „Die periodischen Erscheinungen...“. Sammlung chem. und techn. Vorträge, Bd. XIX. Breslau (1913).

wir periodische Schwankungen der Schwärzung (des durch die Entwickler ausgeschiedenen metallischen Silbers). Lüppo-Cramer <sup>1)</sup> will sechs derartige Perioden beobachtet haben.

Der Zerfall der Silberhalogensalze im Lichte stellt einen sehr komplizierten Vorgang dar. Es bilden sich verschiedene chlorärmere Produkte — die sogenannten Subhaloide <sup>2)</sup>, die gegenüber dem Entwickler sich auch verschieden verhalten, indem einige ein entwicklungsfähiges und andere ein nicht entwicklungsfähiges latentes Bild ergeben.

Da diese verschiedenen Subhaloide in einer bestimmten Reihenfolge sich bilden, so hängt der äußere Effekt — die Entwicklung und die Schwärzung — von dem Stadium ab, bei dem die Belichtung unterbrochen wird. Wie zu ersehen, sind die eben angeführten Erscheinungen von den von uns beobachteten grundverschieden. Bei jenen handelt es sich um einseitig verlaufende irreversible Vorgänge, die in ihrem Verlauf, mitunter auch periodisch, unterbrochen werden. In unserem Fall erfolgt aber eine Rückbildung der Reaktionskomponente Chlor, die dann wieder verbraucht wird. Dieser Prozeß wird durch die von außen zuströmende Energie hervorgerufen, auf dessen Kosten er sich auch vollzieht. Die Periodizität ist mit dem gleichzeitigen Einwirken der verschiedenen Strahlen verbunden und scheint noch die Gegenwart verschiedener Katalysatoren zu erfordern. Bisher fand ich in der Literatur nur eine Erscheinung, die der von mir beobachteten weitgehend ähnlich ist, und die von H. Moser <sup>3)</sup> in seiner Dissertation beschrieben ist. Er ließ reines Brom auf reines  $\text{CCl}_4$  im Lichte einwirken und beobachtete dabei eine merkwürdige Konzentrationsschwankung von Brom mit der Zeit. Als Lichtquelle diente die Nernstlampe. Es entwickelte sich dabei in geringen Mengen ein Gas, das nicht näher untersucht wurde. Der Reaktionsverlauf ist in der Tabelle 33 wiedergegeben und durch die Kurve 33 veranschaulicht. Zur Titration wurden  $10 \text{ cm}^3$  der Bromlösung genommen und mit  $1/200$  norm. Thio-sulfatlösung titriert.

Wurde ein Gelbfilter vorgeschaltet, so erhielt man keine Konzentrationsschwankungen. Die Kurve ergibt während der  $3\frac{1}{2}$  Monate Versuchsdauer ein Maximum und ein Minimum von ausgeprägter perio-

<sup>1)</sup> Lüppo-Cramer, Photogr. Wochenblatt. **36**. 61. 1910.

<sup>2)</sup> A. Trivelli, Journ. f. Rad. u. Elektron. **8**. Heft 3. 1911.

<sup>3)</sup> H. Moser, „Über Addition von Brom an Stilben...“. Inaug.-Diss. Würzburg 1908; vgl. H. Bauer, Chem. Zeitung. **30**. 192. 1906.

dischem Charakter. Dieser merkwürdigen Erscheinung wurde von Moser, wie auch von anderen Forschern, keine genügende Aufmerksamkeit geschenkt.

Kehren wir wieder zu unserer Erscheinung zurück. Um sich zu vergewissern, daß das benutzte  $\text{CCl}_4$  vollständig rein ist und keine Verunreinigungen in der Gestalt von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{Cl}_2$  enthielt, wurden von meinem früheren Assistenten N. Petin

Tabelle 33.

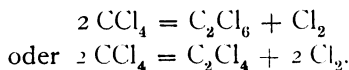
t (Tagen)	Bromtiter
0	9,70
10	12,70
30	17,00
56	7,35
68	8,55
100	17,84

die entsprechenden Analysen ausgeführt.<sup>1)</sup> Die Prüfung auf Schwefel wurde mittels Erwärmung mit alkoholischer Lösung von NaOH bei  $50-60^\circ$  während 30' ausgeführt; es wurde dabei keine charakteristische gelbe Xanthogenatfärbung erhalten. Eine zweite Prüfung geschah nach dem Schmitz-Dumont-Verfahren durch Erwärmen mit alkoholischer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und Anilin bei  $50-60^\circ$  während 30'. Eine Abscheidung von schwarzem  $\text{Ag}_2\text{S}$  wurde nicht beobachtet. Eine Verunreinigung mit S unter 0,1% ergibt aber kräftige Niederschläge und starke Färbung.

Ebenso wurde die vollständige Abwesenheit von  $\text{Cl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und anderer Chlorkohlenstoffverbindungen konstatiert. Der Sdp. (760 mm) lag bei  $76,5^\circ$ .

Somit hatten wir ein ganz reines  $\text{CCl}_4$  im gewöhnlichen Sinne des Wortes vor uns. Es könnten nur katalytische Verunreinigungen, die auf gewöhnlichem analytischen Wege nicht zu konstatieren sind, vorhanden sein.

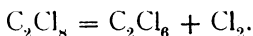
Irgendein klares Bild über den Mechanismus dieser Reaktion zwischen  $\text{CCl}_4$  und  $\text{Cl}_2$  können wir heutzutage uns nicht vorstellen. Wir können nur verschiedene Vermutungen aussprechen. So könnte z. B. das freie Chlor nach folgenden Schemen sich bilden:



<sup>1)</sup> Margosches, Samml. chem.-techn. Vorträge. 10, Heft 7—9. 1905; Abbeg, Handb. d. anorg. Chemie (Bd. Kohlenstoff); Beilstein, Handb. d. organ. Chemie.



Es ist in der Literatur ein Nachweis vorhanden, daß  $\text{CCl}_4$  bei gewöhnlicher Temperatur bis 8% zu  $\text{C}_2\text{Cl}_8$  polymerisiert ist; dann könnte die Chlorabspaltung direkt stattfinden:



Nach welchem Schema die Chlorabsorption erfolgt, läßt sich nicht entscheiden. Um diese Fragen zu beantworten, bedarf es einer gründlichen, zeitraubenden Untersuchung. Es müssen verschiedene synthetische Reaktionen zwischen C und  $\text{Cl}_2$  im Lichte ausgeführt werden. Es muß die Wirkung verschiedener Strahlen geprüft werden. Es müssen die katalytischen Einflüsse von  $\text{H}_2\text{O}$ , O, Cl usw. näher studiert werden. Es sind autophotokatalytische Wirkungen nicht ausgeschlossen. Kurz und gut, da ist ein großes Arbeitsprogramm, dessen Ausführung ein Zusammenarbeiten mehrerer Forscher erfordern wird.

Unsere Grundfrage, ob photochemische periodische Reaktionen als solche existieren können, und ob ihre Existenzmöglichkeit in dem Wesen der Lichtreaktionen als stationäre Vorgänge liegt, die auf Kosten der von außen zuströmenden Energie erfolgen, bleibt noch unbeantwortet. Wir haben noch keine theoretischen Anhaltspunkte, diese Frage bejahend oder verneinend zu beantworten.

Experimentell könnte diese Frage auf die Weise geprüft werden, daß man sehr langdauernde Versuche bei sehr konstanter Lichtquelle anstellt. Widerstreben die periodischen Lichtreaktionen dem inneren Wesen der photochemischen stationären Prozesse nicht, so muß der periodische Verlauf so lange fort dauern, als das Licht einwirkt. Ist das nicht der Fall, ist vielmehr die Periodizität das Resultat der Kombination verschiedener entgegengerichteter Vorgänge, die durch Zusammenwirkung verschiedener Strahlen hervorgerufen werden und die infolge mannigfaltiger katalytischer, autokatalytischer Einflüsse zeitlich getrennt auftreten, so kann der periodische Verlauf nicht unendlich lange fort dauern, sondern muß schließlich einen Gleichgewichtszustand ergeben.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß beides zutreffen kann und wir Vorgänge von der ersten und zweiten Art beobachten werden.

Zu welcher Art unsere Reaktion  $\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$  gehört, können erst die weiteren Versuche entscheiden.

Es ist ja zu vermuten, daß in der Natur derartige Vorgänge auftreten können.

**Kurze Zusammenfassung und Schluß.**

1. Die Chlorierung der  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitrillösung in  $\text{CCl}_4$  ergab, daß im Lichte keine Chloraddition erfolgt und daß die Nitrilkonzentration ohne Einfluß ist. Der Chlorverbrauch erfolgt linear und ist einer unbekanntem Reaktion zwischen  $\text{CCl}_4$  und  $\text{Cl}_2$  zuzuschreiben.

2. Im monochromatischen blauen  $\lambda = 430 \mu\mu$  und ultravioletten  $\lambda = 306 \mu\mu$  Lichte erfolgt der Chlorverbrauch linear. Beim Zusammenwirken aller Strahlen der Uviollampe erfolgt ein periodisches Konzentrationsschwanken des Chlors. Ergänzende Versuche haben ergeben, daß im Lichte reines  $\text{CCl}_4$  freies Chlor liefert.

3. Es wurden theoretische Betrachtungen über die Existenzmöglichkeit von periodischen Lichtreaktionen angestellt und dabei zwei Typen derartiger Vorgänge angegeben:

I. Die periodischen Lichtreaktionen sind eine notwendige Konsequenz der Stationarität der photochemischen Prozesse und behalten als solche ihren periodischen Verlauf, solange das verschiedenstrahlige Licht einwirkt.

II. Die periodischen Lichtreaktionen sind das Resultat der Kombination verschiedener entgegengerichteter Vorgänge, die durch verschiedenstrahliges Licht hervorgerufen und durch verschiedene katalytische Einflüsse beeinflußt werden, und die demzufolge einem Gleichgewichtszustand zustreben müssen.

Diese Untersuchung wurde im Laufe des Jahres 1916 ausgeführt und in dem Bericht der Petersburger Akademie d. Wiss. (1917) veröffentlicht. Meinem früheren Assistenten Herrn Prof. N. v. Peskoff und Herrn N. Petin spreche ich an dieser Stelle für die Beihilfe beim Experimentieren meinen Dank aus.

Berlin, den 19. Januar 1919.

## Photochemische Studien.

**IX. Über die Photooxydation der organischen Verbindungen durch Chromate.**

Von

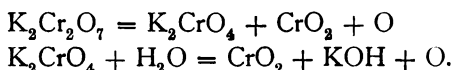
Joh. Plotnikow.

Mit 6 Figuren im Text.

Inhalt: Historisches. Qualitative Vorversuche. Versuchsanordnung. Einfluß der Alkoholkonzentration. Einfluß der Bichromatkonzentration. Einfluß der Alkoholkonzentration. Einfluß der Chromatkonzentration. Optische Messungen. Einfluß der Temperatur. Kurze Zusammenfassung und Schluß.

Vauquelin entdeckte im Jahre 1798 Chrom und die Chromsäure und zu gleicher Zeit auch die Lichtempfindlichkeit vom karminroten  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , das im Lichte dunkel wird. Ponton entdeckte 1839 die Lichtempfindlichkeit vom Papier, das mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  getränkt war. G. Suckow (1832) konstatiert die Zersetzung einer Reihe organischer Verbindungen im Lichte, zu denen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zugefügt worden war. Die Lösungen werden dabei infolge der Bildung von  $\text{Cr}^{\dots}$ -Salzen grün.

Fox Talbot (1853) entdeckte das Unlöslichwerden von Chromatgelatine und Chromatleim im Lichte. Von Poitevin wurde diese wichtige Entdeckung zum Lichtdruck verwertet und ein entsprechendes Verfahren ausgearbeitet. Nach Eder soll dabei das  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sich auf folgende Weise zersetzen:



Das sich bildende gelbbraune Chromchromat  $\text{CrO}_2$  soll folgende Zusammensetzung haben:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ .

Alkohol wird in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu Aldehyd, Essigsäure und Essigsäureäthylester oxydiert. Die phosphorige Säure  $\text{H}_3\text{PO}_3$  wird zersetzt.

Nach A. und L. Lumière und A. Seyewetz erfolgt die Zersetzung von Bichromat in folgenden Phasen:

1. Phase:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + 3 \text{O}$ .
2. Phase:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{O} = 2 \text{K}_2\text{CrO}_4$   
 $2 \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{K}_2\text{O} + 3 \text{O}$   
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

A. Benrath behauptet wiederum, daß sich das graue  $\text{Cr}(\text{OK})_3$  bildet. H. Meyer hat die Leitfähigkeit der Chromatgelatine gemessen. Goldberg, Luther und Forbes haben die photochemische Kinetik der Photooxydation von Chinin durch Chromsäure  $\text{CrO}_3$  untersucht und dabei sich teilweise widersprechende Resultate gefunden. Näheres darüber wird weiter unten berichtet.

Auf Grund dieses Versuchsmaterials scheinen die Chromatsalze gute Lichtoxydationsmittel zu sein und könnten eventuell für organische Photosynthese verwertet werden.

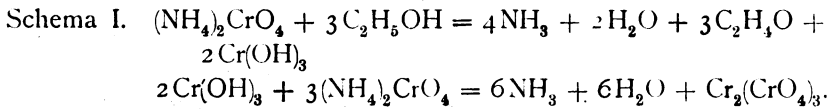
Deshalb wurde als Untersuchungsobjekt das einfachste organische Produkt, das in großen Mengen und rein zu haben war, nämlich Äthylalkohol, benutzt. Als Salze wurden Ammoniumbichromat  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und Ammoniumchromat  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  verwendet.

### Qualitative Vorversuche.

Zur Orientierung wurde eine ganze Reihe von organischen Lösungen, zu denen  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zugesetzt wurde, in starkem Kohlenbogenlicht belichtet. Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Ihre Ergebnisse können kurz derart zusammengefaßt werden, daß unter dem Einflusse der sichtbaren, von Chromat absorbierten Strahlen, die organischen Körper oxydiert werden.

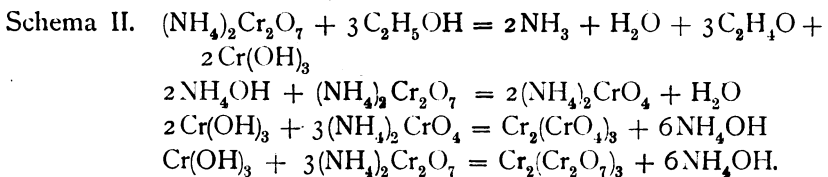
Substanz	Niederschlag	Produkte
Methylalkohol, rein	braun	—
„ wäflr. Lösung	„	—
Äthylalkohol, rein	„	Aldehydgeruch
„ wäflr. Lösung	„	—
„ + Essigsäure	kein Niederschlag, Lösung grünviolett	Aldehyd, Buttersäuregeruch
Azeton, wäflr. Lösung	braun	Gasentwicklung
„ + Essigsäure	kein Niederschlag, grünviolette Lösung	„ —
Glycerin	kein Niederschl., grüne Lsg.	Gasentwicklung
Ameisensäure	braun	„ —
Oxalsäure	„	„
Glykol	Niederschlag braun	schwache Gasentwicklung
„ + Essigsäure	kein Niederschlag, Lösung smaragdgrün	—
Hydrazin	grüner Niederschlag	—
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	schwache Trübung	schwache Gasentwicklung
$\text{NH}_4\text{NO}_2$	„	minimal. Gasentwicklung
$\text{H}_2\text{SO}_3$	Niederschlag, Lösung grün	—

Für die weiteren Untersuchungen wurden, wie gesagt, Alkohol und die Ammoniumsalze benutzt. Es wurden auch die schematischen Reaktionsgleichungen aufgestellt, von der Annahme ausgehend, daß bei diesem Vorgang das sechswertige Chrom in das dreiwertige verwandelt wird; dabei bilden sich die entsprechenden Chromchromate.



Dieses Schema fordert eine Bildung von großer Menge von freiem Ammoniak; tatsächlich riecht eine alkoholische Ammoniumchromatlösung nach kurzem Belichten sehr stark nach  $\text{NH}_3$ .

Das braune Chromchromat hat die Zusammensetzung  $\text{Cr}_5\text{O}_{12}$ .



Bei diesen Vorgängen wird  $\text{NH}_3$  nicht wahrnehmbar, weil es durch Bichromat verschluckt wird. Der braune Niederschlag kann die Zusammensetzung  $\text{Cr}_5\text{O}_{12}$  oder  $\text{Cr}_8\text{O}_{21}$  haben.



Erfolgt aber der Übergang des sechswertigen Chroms zu zweiwertigem oder vierwertigem, so erhalten wir dementsprechend geänderte Gleichungen und auch eine andere Zusammensetzung der Chromchromate.

Die geplante Bestimmung der Zusammensetzung der sich bildenden braunen Niederschläge konnte wegen der Liquidation meines photochemischen Laboratoriums nicht ausgeführt werden.

### Versuchsordnung.

Die Versuche wurden auf übliche Weise in meinem Lichtthermostaten I ausgeführt. Die Reaktionsgefäße waren von rechtwinkliger Form bei 1 cm Schichtdicke, 3 cm Breite und 35 cm Höhe. Das äußere Mantelgefäß war auch von entsprechend rechtwinkliger Form. Die Monochromasie wurde mittels der von

G. Potapenko präparierten Gelatinelichtfilter erzielt. Die Stromstärke betrug 3,7 Ampère bei 110 Volt. Die Konzentrationsänderung von Chromsalzen wurde mittels Titration mit Natriumthiosulfat des beim Zusatz von  $KJ$  und  $H_2SO_4$  gebildeten Jods bestimmt.

Der sich während des Versuchs bildende Niederschlag von Chromchromaten wurde auf folgende Weise unschädlich gemacht: Es wurde auf die Pipettenspitze ein Ansatz von der in der Fig. 1 abgebildeten Form aufgesetzt. Er besteht aus zwei Röhren.  bedeutet Glaswolle,  Gummi und  $p$  Filterpapier.

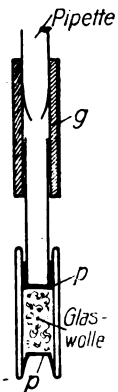


Fig. 1.

Beim Ansaugen wird der braune flockige Niederschlag festgehalten, und in die Pipette gelangt die schwach trübe Lösung hinein. Diese Trübung wird durch den sehr fein verteilten Niederschlag, der durch das Filterpapier durchgeht, verursacht. Seine Quantität ist aber derart gering, daß sie durch Titration nicht bestimmt werden könnte und demzufolge innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Die Bezeichnung der Buchstaben ist die folgende:

$A$  Alkoholkonzentration in %.

$C$  Chromatsalzkonzentration millinormal.

$T$  Temperatur.

$K$  Reaktionsgeschwindigkeitskonstante =  $\frac{C_1 - C_2}{t}$ .

$T K$  Temperaturkoeffizient.

$t^h$  Zeit in Stunden.

### Einfluß der Alkoholkonzentration.

$(NH_4)_2Cr_2O_7$  - Salz.

$T = 20^0$ . Blaues monochromatisches Licht  $\lambda = 436 \mu\mu$ .

Tabelle 1.

$t$	$A = 87\%$	
	$C$	100 $K$
0	8,58	—
2,0	7,87	35
3,5	7,28	37
5,33	6,63	36
8,8	5,72	36
10,5	4,81	36
	Mittel	36

Tabelle 2.

$t$	$A = 64\%$	
	$C$	100 $K$
0	8,45	—
3,0	7,80	22
5,16	7,28	23
6,5	6,95	23
8,25	6,50	23
	Mittel	23

Tabelle 3.

 $A = 48\%$ 

$t$	$C$	$100 K$
0	8,45	—
2,5	8,06	16
5,16	7,67	15
6,5	7,41	16
8,25	7,15	16
Mittel		16

Tabelle 4.

 $A = 32\%$ 

$t$	$C$	$100 K$
0	8,71	—
2	8,51	10,0
5	8,26	9,0
7	8,00	9,3
12	7,54	9,9
Mittel		9,5

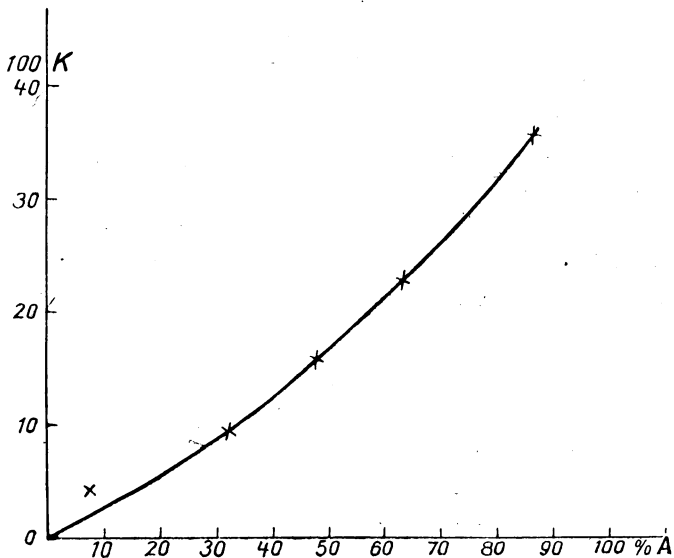


Fig. 2.

Tabelle 5.

 $A = 8,1\%$ 

$t$	$C$	$100 K$
0	8,32	—
8,0	7,94	4,8
Mittel		4,8

Tabelle 6.

$A\%$	$100 K$
87	36
64	23
48	16
32	9,5
8,1	4,8

In der Fig. 2 ist das Resultat der Tabelle 6 veranschaulicht. Wie zu ersehen, verändert sich die Geschwindigkeit nicht streng proportional der Alkoholkonzentration.

**Einfluß der Bichromatkonzentration.**

Alkohol bei allen Versuchen 64<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

Tabelle 7.

<i>t</i>	<i>C</i>	100 <i>K</i>
0	161,54	—
2,0	160,66	44
4,0	160,02	38
6,5	159,00	40
8,0	158,50	38
	Mittel	40

Tabelle 8.

<i>t</i>	<i>C</i>	100 <i>K</i>
0	25,09	—
2,0	24,44	32
4,0	23,66	36
6,0	23,01	35
9,0	21,84	36
	Mittel	35

Tabelle 9.

<i>t</i>	<i>C</i>	100 <i>K</i>
0	16,9	—
2,25	16,25	29
4,25	15,60	31
6,0	15,14	29
8,0	14,56	31
	Mittel	30

Tabelle 10.

<i>t</i>	<i>C</i>	100 <i>K</i>
0	8,45	—
2,0	8,06	19,5
4,25	7,54	21,0
6,0	7,21	21,0
8,0	6,76	21,0
	Mittel	21,0

Tabelle 11.

<i>C</i>	100 <i>K</i>
161,54	40
75,09	35
16,09	30
8,45	21

In der Fig. 3 sind die in der Tabelle 11 zusammengestellten Resultate wiedergegeben. Ehe wir zu ihrer Kritik übergehen, wollen wir den Verlauf dieser Reaktion theoretisch ableiten. Wir haben hier zwei Reaktionskomponenten, von denen die eine die photochemisch aktive ist. Demzufolge erhält die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende Form:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KJ}{P} [1 - e^{-i\beta(a-x)}](b-x),$$

wo *a* die Bichromatkonzentration und *b* die des Alkohols bedeuten. *p* ist die Schichtdicke, *J* die Lichtintensität, *i* die Absorptionskonstante für das monochromatisch einwirkende Licht; *K* die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Diese Gleichung fordert, daß die Reaktionsgeschwindigkeit pro-



portional der Alkoholkonzentration und dem vom Bichromat absorbierten Lichte ist; d. h., daß bei starken Konzentrationen, wo eine vollständige Lichtabsorption stattfindet, eine Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration vorhanden sein muß, und daß ferner bei starken Konzentrationen der Verlauf nahezu linear sein muß.

Da Alkohol in großem Überschusse zur Chromatkonzentration

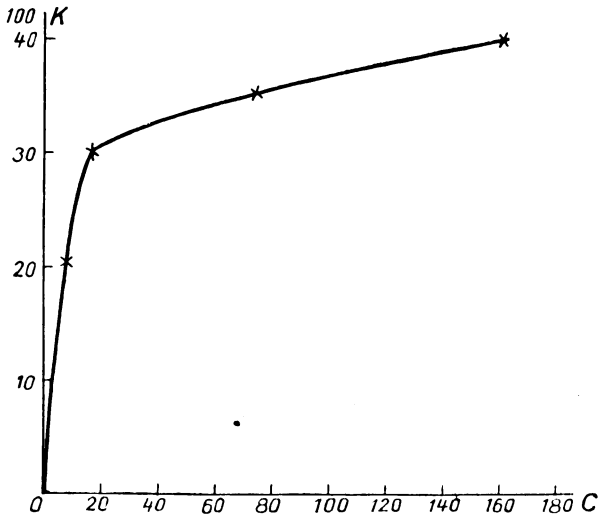


Fig. 3.

genommen wird und  $p$  gleich 1 ist, so vereinfacht sich unsere Gleichung und erhält folgende Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = K/b[1 - e^{-ip(a-x)}].$$

Unsere Versuche ergeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Chromatkonzentration einem Maximum zustrebt, wie es auch die Theorie erfordert.

Dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkoholkonzentration nicht ganz proportional. Der Verlauf weicht von dem linearen ein wenig ab. Es ist möglich, daß das Wasser hier einen schwach verzögernden Einfluß ausübt. Und je weniger Wasser vorhanden ist, desto mehr nähert sich die Geschwindigkeit der wahren Geschwindigkeit des reinen Alkohols und dem linearen Verlauf.

Man könnte auch annehmen, daß sich während der Reaktion positive Katalysatoren bilden, die die Reaktion beschleunigen. Aber die erste Erklärung scheint mir die plausibelste zu sein.

### Einfluß der Alkoholkonzentration.

$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Salz.

Tabelle 12.

$A = 87\%$		
$t$	$C$	$100 K$
0	8,71	—
2,0	7,93	39
3,75	7,28	38
5,0	6,76	39
		Mittel 39

Tabelle 13.

$A = 80\%$		
$t$	$C$	$100 K$
0	8,45	—
2,0	7,80	32
3,75	7,28	35
5,0	6,76	34
		Mittel 34

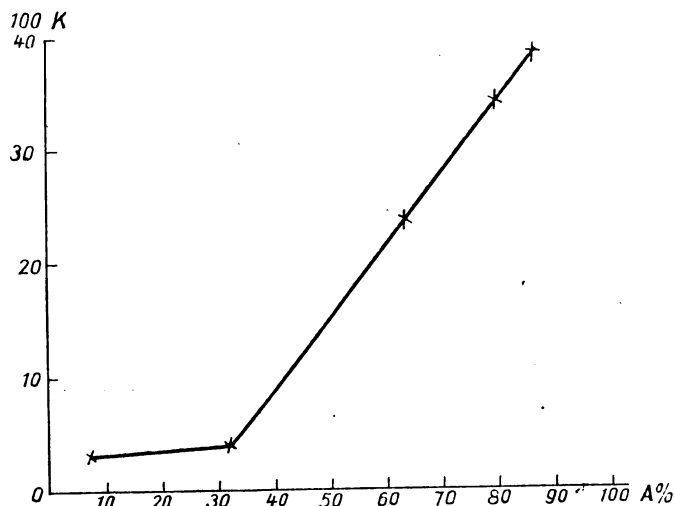


Fig. 4.

Tabelle 14.

$A = 64\%$		
$t$	$C$	$100 K$
0	8,71	—
2,0	8,19	26
3,75	7,80	24
5,0	7,54	23
		Mittel 24

Tabelle 15.

$A = 32\%$		
$t$	$C$	$100 K$
0	8,45	—
3,75	8,32	3,4
8,0	8,10	3,3
		Mittel 3,35

Tabelle 16.

$A = 8,1\%$		
$t$	$C$	100 $K$
0	8,38	—
8,0	8,13	3,1
		<u>Mittel 3,1</u>

Tabelle 17.

$A\%$	100 $K$
87	39
80	34
64	24
32	3,35
8,1	<u>3,1</u>

Die Resultate der Tabelle 17 sind in der Fig. 4 wiedergegeben. Wie zu ersehen, verläuft hier die Kurve von 30% an linear, d. h. die Reaktion verläuft proportional der Alkoholkonzentration. Bei geringer Alkoholkonzentration beobachtet man wieder eine starke Abnahme der Geschwindigkeit, was man ebenso auf den hemmenden Wassereinfluß zurückführen kann.

## Einfluß der Chromatkonzentration.

Alkohol 64%.

Tabelle 18.

$t$	$C$	100 $K$
0	84,58	—
3,0	83,06	51
5,0	81,78	56
8,0	80,52	51
		<u>Mittel 53</u>

Tabelle 19.

$t$	$C$	100 $K$
0	48,01	—
2,0	47,12	44
3,5	46,48	44
5,0	45,72	45
8,0	44,45	44
		<u>Mittel 44</u>

Tabelle 20.

$t$	$C$	100 $K$
0	25,22	—
2,0	24,57	27
3,5	24,18	30
5,0	23,66	31
6,5	23,40	28
8,0	23,01	28
		<u>Mittel 29</u>

Tabelle 21.

$t$	$C$	100 $K$
0	17,02	—
2,0	16,51	26
5,0	15,75	25
8,0	14,99	25
		<u>Mittel 25</u>

Tabelle 22.

$t$	$C$	100 $K$
0	4,42	—
3,0	4,16	8,7
5,0	3,90	10,4
8,0	3,64	9,8
		<u>Mittel 9,6</u>

Tabelle 23.

$C$	100 $K$
84,58	53
48,01	44
25,22	29
17,02	25
4,42	<u>9,6</u>

In der Fig. 5 sind die Resultate der Tabelle 23 wiedergegeben. Auch hier strebt die Kurve, wie es die Theorie erfordert, einem Maximum zu. Die Kurve verläuft nur nicht so steil, wie bei  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , weil die Absorptionskonstante beim Chromat eine viel kleinere als beim Bichromat ist.

### Optische Messungen.

Die alkoholischen Lösungen der Chromate sehen viel stärker gefärbt aus als die wässrigen. Demzufolge muß eine Veränderung

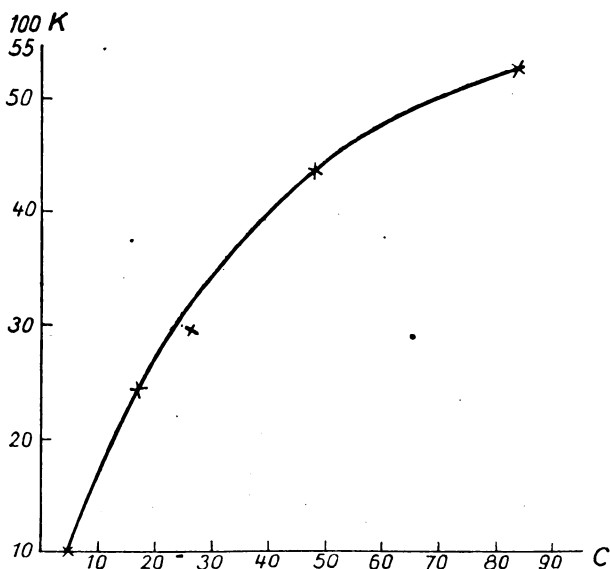


Fig. 5.

der Absorptionsverhältnisse eintreten. Es fragt sich nun, in welcher Weise diese Änderungen von dem Prozentgehalt des Alkohols abhängig sind, und ob diese Veränderungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen Einfluß ausüben. Die Theorie erfordert, daß keine Beeinflussung stattfinden darf, weil die Photoaktivität eine atomare Eigenschaft ist. Um dies zu prüfen, müßten Bestimmungen der Absorptionskonstanten ausgeführt werden. Zugleich konnte man auch die Prüfung auf die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes ausführen. Die Versuche wurden auf übliche Weise mit dem Spektralphotometer von Martens-Grünbaum nach

der Vertauschmethode unternommen. Es wurden sowohl der Ex-  
tinktionskoeffizient  $\varepsilon$ , den ich als „dekadische Absorptionskonstante“  
zu bezeichnen vorschlagen möchte, wie auch die natürliche oder  
normale Absorptionskonstante  $i$ , die ich einfach als „Absorptions-  
konstante“ bezeichne, bestimmt.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Resultate dieser Mes-  
sungen angeführt.

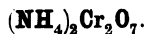


Tabelle 24.

Grünes Licht  $\lambda = 546 \mu\mu$ .

Schicht- dicke in cm	C-norm.	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\varepsilon$	$i$ Mittelwert	
5	0,5	69° 39'	19° 42'	3,55	8,17	Wasser
5	0,25	59° 30'	30° 18'	3,70		
2	0,25	50° 51'	38° 39'	3,70		

Tabelle 25.

Blaues Licht  $\lambda = 436 \mu\mu$ .

Schicht- dicke in cm	C-norm.	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\varepsilon$	$i$ Mittelwert	
10	0,0005	83° 30'	3° 57'	454	1044	Wasser
5	„	73° 30'	13° 54'	454		
5	„	75° 27'	13° 20'	484	1122	Alk. 32%
10	„	86° 12'	2° 57'	493		
5	„	75° 15'	11° 48'	504		
2	„	57° 39'	26° 27'	502	1147	Alk. 48%
10	„	85° 42'	2° 42'	499		
2	„	60° 06'	29° 00'	497	1138	Alk. 95%
5	„	76° 00'	12° 42'	500		
10	„	86° 18'	3° 15'	487		

Tabelle 26.

Prüfung des Beerschen Gesetzes.

Schicht- dicke in cm	C-norm.	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\varepsilon$	$i$ Mittelwert	
10	0,000525	86° 36'	2° 48'	497	1141	Alk. 48%
5	„	76° 18'	12° 30'	496		
5	0,002625	63° 09'	24° 30'	499	1141	„
10	„	75° 33'	12° 00'	494		
10	0,0013125	61° 42'	23° 51'	489	1145	„
5	„	53° 51'	33° 00'	508		

Das Beersche Gesetz hat sich als gültig erwiesen.

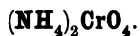


Tabelle 27.

Blaues Licht  $\lambda = 436 \mu\mu$ .

Schichtdicke in cm	C-norm.	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\delta$	$i$ Mittelwert	
5	0,000617	71° 30'	21° 12'	287	662	Wasser
10	"	83° 12'	7° 54'	289		
10	0,000625	83° 33'	6° 48'	299	685	Alk. 23%
5	"	72° 06'	19° 54'	298		
5	"	70° 30'	21° 48'	271	626	Alk. 48%
10	"	82° 33'	8° 24'	274		
10	"	80° 00'	10° 50'	235	534	Alk. 95%
5	"	67° 42'	24° 57'	230		

Tabelle 28.

Prüfung des Beerschen Gesetzes.

Schichtdicke in cm	C-norm.	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\delta$	$i$ Mittelwert	
5	0,00902	79° 27'	9° 18'	297	690	Alk. 23%
10	"	88° 24'	1° 54'	303		
10	0,00051	78° 30'	9° 36'	287	655	"
5	"	65° 09'	22° 09'	284		
5	0,000255	54° 24'	32° 27'	267	632	"
10	"	64° 18'	21° 36'	282		

Das Beersche Gesetz ist ungültig.

In der Fig. 6 sind die beiden Kurven für die Änderung der Absorptionskonstanten  $i$  für Bichromat und Chromatsalz mit dem Prozentgehalt von Alkohol angegeben. In beiden Fällen erhält man Maxima der Absorption, aber sie liegen an verschiedenen Stellen, und der Charakter der Kurven ist auch verschieden. Bei  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ist die Absorption beim reinen Wasser die kleinste und bei  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  liegt das Minimum bei reinem Alkohol.

Vergleicht man diese beiden Kurven mit denen in den Fig. 2 und 4, so sieht man, daß kein Parallelismus zwischen ihnen besteht und daß trotz der Änderung der Absorptionsverhältnisse der Reaktionsverlauf ungestört seinen Weg geht, wie es auch sein soll. Es sei noch auf einen Umstand aufmerksam gemacht: trotz der großen Unterschiede in den Größen der Absorptionskonstante bei Chromat und Bichromat sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten prak-

tisch einander gleich. Also verändert der Zusatz von  $\text{CrO}_3$  zu dem  $\text{CrO}_4$ -Radikal nur die thermische Absorption, der Streifen der photochemischen Absorption wird aber dadurch wenig oder gar nicht beeinflusst. Wie zu ersehen, sind die Absorptionskonstanten

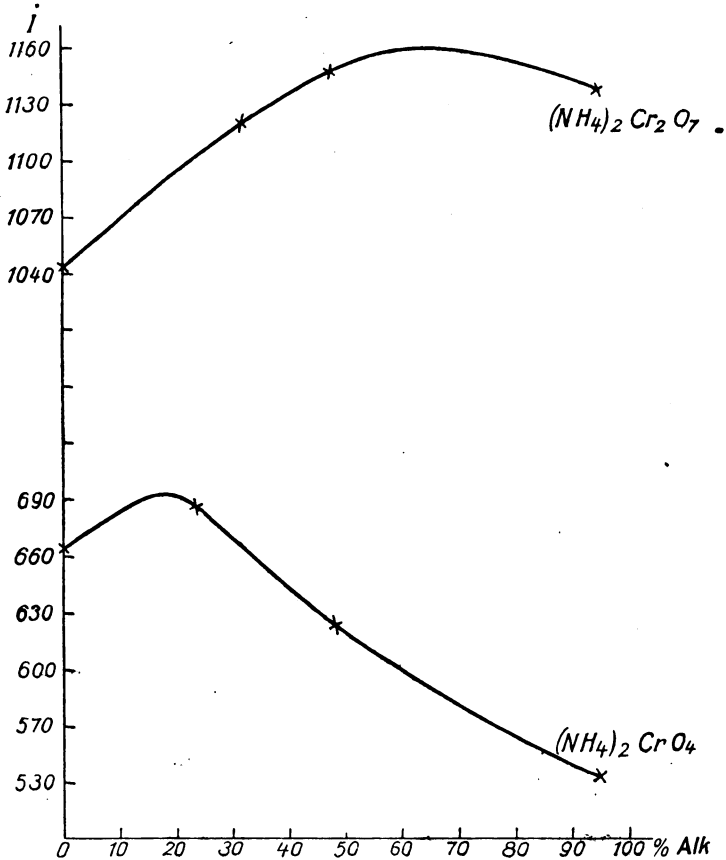


Fig. 6.

der beiden Salze für blaues Licht enorm groß. Bei den geringsten von uns verwendeten Konzentrationen, also etwa 8 millinormal, ist die Absorption bei der Schichtdicke 1 praktisch vollständig, und trotzdem steigt noch die Geschwindigkeit mit der Konzentrationsvergrößerung. Das könnte seinen Grund darin haben, daß während der Reaktion sich ein Niederschlag bildet, der einen Teil der aktiven Strahlen absorbiert. Je stärker die Konzentration genom-

men wird, desto schmaler ist die Schichtdicke, bei der eine vollständige Absorption stattfindet, und desto geringer wird der Einfluß der hinter dieser Schicht befindlichen Trübung. Auf diese Weise kann das „Nachhinken“ der Reaktionsgeschwindigkeit erklärt werden. Die theoretischen Ableitungen werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Wie die Vorversuche hier zur Genüge zeigen, werden eine Reihe von Substanzen durch die Chromatsalze im Lichte oxydiert. Als photochemisch aktive Komponente tritt hier das Chromatom auf. Der Streifen der photochemischen Absorption liegt am Ende des sichtbaren und am Anfang des ultravioletten Teiles des Spektrums. Seinerzeit wurde von Goldberg die Oxydation von Chinin durch  $\text{CrO}_3$  studiert. Er hat dabei gefunden, daß das  $\text{CrO}_3$  als photochemisch aktive Komponente auftritt. Luther und Forbes haben diese Untersuchung wiederholt und sind zu dem Schluß gekommen, daß dabei das Chininsulfat aktiv ist und  $\text{CrO}_3$  nur thermisch absorbiert. Da dieser Prozeß noch von der Dunkelreaktion begleitet wird und scheinbar sehr kompliziert verläuft, so ist nicht ausgeschlossen, daß dabei nicht alle Faktoren genügend berücksichtigt worden sind, und aus diesem Grunde die Autoren zu so widersprechenden Resultaten gekommen sind. Wenn wir in einem Röhrchen Chininsulfat mit Bichromat dem Lichte aussetzen und dabei als Lichtfilter eine Chininsulfatlösung benutzen, so wird Chinin oxydiert, und es bildet sich der braune Niederschlag. Also wirkt auch das Chromat auf Chinin. Es ist wohl anzunehmen, daß wir es hier mit einem Falle zu tun haben, wo beide Reaktionskomponenten photochemisch aktiv sind. Eine Theorie derartiger Fälle ist von mir entwickelt worden. Derartige Fälle sind natürlich sehr schwierig quantitativ zu untersuchen.

### **Einfluß der Temperatur.**

Bei der Oxydation von Chininsulfat durch  $\text{CrO}_3$  in saurer Lösung wurde von E. Goldberg der Temperaturkoeffizient zu 1,04 bestimmt. Da der Temperaturkoeffizient eine atomare charakteristische Konstante ist, so mußte man erwarten, daß auch für diese Reaktionen der Temperaturkoeffizient denselben Wert besitzen wird. Zur Lösung dieser Frage wurden die in den unten folgenden Tabellen wiedergegebenen Versuche ausgeführt. Die Versuchsbedingungen waren dieselben.



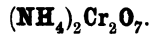


Tabelle 29.

Alk. = 87 $\frac{0}{10}$ .  $T = 30^0$ .

$t$	$C$	100 $K$
0	8,45	—
2,0	7,80	33
6,5	6,24	34
8,0	5,72	34
		Mittel 34

Tabelle 30.

Alk. = 87 $\frac{0}{10}$ .  $T = 20^0$ .

$t$	$C$	100 $K$
0	8,58	—
2,0	7,87	35
3,5	7,28	37
5,33	6,63	36
8,0	5,72	36
10,5	4,81	36
		Mittel 36

Tabelle 31.

Alk. = 64 $\frac{0}{10}$ .  $T = 30^0$ .

$t$	$C$	100 $K$
0	8,45	—
2,0	8,00	22
6,5	6,89	24
8,0	6,43	25
		Mittel 24

Tabelle 32.

Alk. = 64 $\frac{0}{10}$ .  $T = 20^0$ .

$t$	$C$	100 $K$
0	8,45	—
3,0	7,80	22
5,16	7,28	23
6,5	6,95	23
8,25	6,50	23
		Mittel 23

Tabelle 33.

	$T$	100 $K$	$T'K$
Alk. 87 $\frac{0}{10}$	30 $^0$	34	0,94
	20 $^0$	36	
Alk. 64 $\frac{0}{10}$	30 $^0$	24	1,04
	20 $^0$	23	
			Mittel 1,00

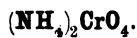


Tabelle 34.

Alk. = 87 $\frac{0}{10}$ .  $T = 30^0$ .

$t$	$C$	100 $K$
0	8,58	—
2,0	7,80	39
3,33	7,28	39
5,0	6,63	39
6,0	6,24	39
8,0	5,59	37
		Mittel 39

Tabelle 35.

Alk. = 87 $\frac{0}{10}$ .  $T = 20^0$ .

$t$	$C$	100 $K$
0	8,71	—
2,0	7,93	39
3,75	7,28	38
5,0	6,76	39
		Mittel 39

Tabelle 36.

Alk. = 64 $\frac{0}{10}$ .  $T = 30^0$ .

$t$	$C$	100 $K$
0	8,58	—
3,0	7,80	26
5,0	7,28	26
6,7	6,76	27
8,0	6,50	26
		Mittel 26

Tabelle 37.

Alk. = 64 $\frac{0}{10}$ .  $T = 20^0$ .

$t$	$C$	100 $K$
0	8,71	—
2,0	8,19	26
3,75	7,80	24
5,0	7,54	23
8,0	7,02	21
		Mittel 24

Tabelle 38.

	$T$	$100 K$	$T A$
Alk. 87 $\frac{0}{10}$	30 <sup>0</sup>	39	1,00
	20 <sup>0</sup>	39	
Alk. 64 $\frac{0}{10}$	30 <sup>0</sup>	26	1,04
	20 <sup>0</sup>	24	
Mittel			1,02

Wie zu erwarten war, hat man denselben kleinen Wert für den Temperaturkoeffizienten erhalten. Da der Temperaturkoeffizient auch eine periodische Funktion ist, so ist zu erwarten, daß auch andere Elemente derselben Vertikalreihe, wie O, Cr, Mo, W, Ur, denselben kleinen Wert für den T.-K. ergeben werden. (Darüber s. Chemiker-Ztg. 1919, „Über die Ursachen der Lichtempfindlichkeit.“)

#### Kurze Zusammenfassung und Schluß.

1. Es wurde die Photooxydation von Alkohol durch Ammoniumchromat und -bichromat näher studiert.

2. Es wurde gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sich nach der linearen Formel berechnen läßt, und daß sie proportional der Alkoholkonzentration verläuft. Beim Vergrößern der Salzkonzentration strebt die Geschwindigkeit einem Maximum zu.

3. Es wurden die Absorptionskonstanten der Salzlösungen gemessen und gefunden, daß dieselben eine Funktion der Alkoholkonzentration sind und ein Maximum ergeben. Das Bichromat folgt dem Beerschen Gesetz, das Chromat nicht.

Die durch Alkohol verursachten Absorptionsänderungen beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Die Geschwindigkeiten der Chromate und Bichromate sind fast einander gleich.

4. Es wurde der Temperaturkoeffizient den Voraussetzungen entsprechend zu 1,02 ermittelt.

5. Diese Reaktion ergibt im allgemeinen ein normales photochemisches Verhalten.

Diese Arbeit konnte infolge der Liquidation meines photochemischen Laboratoriums in Moskau nicht zu Ende geführt werden. Sie wurde im Mai 1917 abgeschlossen und in den Berichten der Petersburger Akademie vom Jahre 1918 veröffentlicht.

### Literatur.

- Eder, Handb. d. Photogr. (Geschichte) 1905, 1906.  
Vauquelin, Annal. d. chim. **25**. 21. 1798; **70**. 70. 1809.  
Ponton, Edinb. new phil. Journ. 169. 1839.  
G. Suckow, Die chemischen Wirkungen des Lichtes. Darmstadt 1812.  
F. Talbot, Compt. rend. **36**. 780. 1853; Dingl. Polyt. Journ. **128**. 296. 1853.  
A. Poitevin, Patent, 1855. Compt. rend. **42**. 20; **52**. 95; **62**. 95.  
Schnauss, Arch. f. Pharm. (3) **2**. 41.  
Lemoine, Compt. rend. **93**. Phot. Mitt. **18**. 244.  
E. Kopp, Chem. Zentralbl. 383. 1865.  
Eder, Journ. f. prakt. Chem. **14**. 294. 1879; Wien. Akad. Ber. **92**. 1885.  
Lumière u. Seyewetz, Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**. 297. 1905; Bulletin d. soc. chim. Paris **29**. 1077, 1085. 1903; Bull. d. soc. franç. Photogr. 1903.  
H. Meyer, Zeitschr. f. phys. Chem. **66**. 33. 1909.  
E. Goldberg, Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**. 95. 1906.  
R. Luther u. Shannon Forbes, Journ. of amer. chem. soc. **31**. 770. 1909.  
A. Benrath, Zeitschr. f. wiss. Phot. **16**. 253. 1917.

Berlin, 23. Januar 1919.

### Kleine Mitteilungen.

Zur Henrischen Methode der Spektralphotometrie. Die Erzeugung der zu vergleichenden Spektren kann zweckmäßig mittels zweier vor den Spalt gesetzter Fresnelscher Parallelepipede geschehen. Anstatt  $t$  kann man  $z$  variieren, etwa durch planparallele Platten oder mattierte Scheiben, welche vor das eine Parallelepipede gebracht werden; die bewirkte Lichtschwächung wird bei gegebenen Bedingungen (Apertur der beleuchtenden Bündel usw.) ein- für allemal photometrisch festgelegt. Entfernt man die Grenzkanten der Parallelepipede ein wenig voneinander, so kann der freigelegte Spalt mit einer festen Platte (Kristall u. a.) bedeckt und deren Absorption in leicht ersichtlicher Weise gemessen werden. Nähere Angaben enthält die demnächst erscheinende Dissertation des Herrn S. Selig.

Karl Schaum.

GENERAL LIBRARY  
MAH-3 1900  
DE MICH.

**ZEITSCHRIFT**  
für  
**wissenschaftliche Photographie**  
**Photophysik und Photochemie**

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

**H. Kayser**

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

**K. Schaum**

o. ö. Professor an der Universität Gießen



1919

**Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig**

Dörrienstraße 16

*Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 30.—.  
Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20, nach dem Auslande Mark 2.40.*

Ausgegeben im Oktober 1919.



## Inhaltsverzeichnis.

### Originalarbeiten.

	Seite
A. Miethe und E. Stenger, Ultraviolett durchlässige Filter. Mit 4 Figuren im Text . . . . .	57
Gabriele Rabel, Farbenantagonismus oder Die chemische und elektrische Polarität des Spektrums. Mit 4 Figuren und 14 Kurven im Text . . .	69

---

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

**Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Ludwigstraße 19.**

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIX. Band.

1919.

Heft 3, 4 u. 5.

## Ultraviolett durchlässige Filter.

Von

A. Miethe und E. Stenger.

Mit 4 Figuren im Text.

Die Aufgabe, ein Filter, welches in reichlichem Maße ultraviolette Strahlen durchläßt und gleichzeitig alle sichtbaren Strahlen zurückhält, zu schaffen, ist noch nicht gelöst. Es ist noch nicht gelungen, ein einheitliches Medium mit diesen Eigenschaften zu finden, trotzdem mannigfache Versuche die Bedeutung dieser Aufgabe beweisen.

G. G. Stokes<sup>1)</sup> bemerkte im Jahre 1862 die große Ultraviolett durchlässigkeit des Quarzes und ließ sich einen Spektralapparat mit Quarzoptik bauen. W. A. Müller<sup>2)</sup> fand bei einer Untersuchung über Absorption und Reflexion, daß Silber einen Streifen des ultravioletten Spektrums durchläßt. Metallische Silber Spiegel werden seit langer Zeit als ultraviolett durchlässige Filter verwendet. Eder und Valenta<sup>3)</sup> stellten folgende Absorptionen eines Quarzsilberspiegels fest: schwach im Rot und Gelb, steigend über Grün zu einem mäßigen Maximum im Hellblau; dann sinkend allmählich gegen Ultraviolett, in welchem sich eine nur äußerst geringe Absorption geltend macht, so daß selbst scheinbar undurchsichtige Silber Spiegel fast das ganze Ultraviolett durchlassen. Nach E. Hagen und H. Rubens<sup>4)</sup> beträgt das Reflexionsvermögen chemisch niedergeschlagenen Silbers bei den Wellenlängen 305 bis 326 nur 9,1—14,6%, in diesem Bereiche liegt also die größte Durchlässigkeit des Silberspiegels.

Silberspiegel sind vom photographischen Standpunkte aus sehr „lichtschwach“, sie verursachen deshalb sehr lange Belichtungszeiten, sind schwer herstellbar und leicht verletzlich. Ihre Durchlässigkeit wächst nur durch sehr beträchtliche Verlängerung der Belichtungszeit. Man sucht deshalb nach Ultraviolettfiltern,

welche in reichlicherem Maße Strahlen durchlassen und bezüglich des durchgelassenen Spektralbereichs variabel sind. Es liegen zahlreiche Versuche mit Farbstofflösungen vor. Eine zielrichtige Untersuchung geeigneter gelber Farbstoffe verspricht das gewünschte Ergebnis zu zeitigen, wie aus den im folgenden gegebenen Versuchen gefolgert werden kann; eine weiter ausgreifende planmäßige Untersuchung ist in Vorbereitung.

Es erscheint unwahrscheinlich, einen einheitlichen Körper zu finden, der gleichzeitig ultraviolette Strahlen durchläßt und alle sichtbaren Strahlen absorbiert. J. S. Ames<sup>5)</sup> empfiehlt folgende Lösungen und gibt deren Durchlässigkeit an:

Chromalaun	} 320—370 und 460—520.
Malachitgrün	
Bittermandelgrün.	
Brillantgrün	

Die Literatur mag noch manche ähnliche Angabe enthalten.

In einem Quarzspektrographen wurden probeweise einige Farbstoffe unter konstanten Bedingungen in verschiedenen Konzentrationen als Filter untersucht und die Ergebnisse mit der Durchlässigkeit eines Quarzsilberspiegels verglichen.

Versuchsordnung. Prismenspektrograph mit Flußspatobjektiven und einem Quarzprisma, Spaltbreite 0,05 mm, Spalthöhe 0,2 mm. Auf der Platte 28×65 mm ließen sich 9 Spektren aufnehmen; Länge der Spektren 260—440  $\mu\mu$  = 25 mm.

Lichtquelle: Zeiß-Bogenlampe mit Handregulierung, an Stelle der positiven Kohle ein Eisenstift; erstes und letztes Spektrum auf jeder Platte ohne Filtereinschaltung; die Eisenlinien wurden nach Hagenbach und Konen sowie nach Exner und Haschek bestimmt. Alle Platten wurden in einer Teilmaschine ausgemessen.

Schichtdicke: Quarzwanne mit lichter Weite von 10 mm bei allen Versuchen.

Plattensorte: Klararbeitende Diapositivplatte.

Entwicklung: Rodinal 5 : 100, je 4 Minuten lang.

Untersuchte Filter. Zur Untersuchung gelangten Lösungen von

Tartrazin,  
Filtergelb,  
Martiusgelb,  
Nitrosodimethylanilin,

Fluoreszein, .  
Eosin

und zum Vergleich mit deren Wirkungsweise ein  
Quarzsilberspiegel.

Tartrazin. Dieser Farbstoff wird photographisch zur Herstellung von Filtern zur Unterdrückung der Eigenempfindlichkeit von Bromsilbergelatineschichten (Kompensations- und Kontrastfilter bei farbenempfindlichen Platten) verwendet. J. Precht<sup>6)</sup> weist darauf hin, daß die Absorption dieses Farbstoffes sich von 495 bis

Tartrazin, Filtergelb.  
(Belichtungszeit 10 Sekunden.)

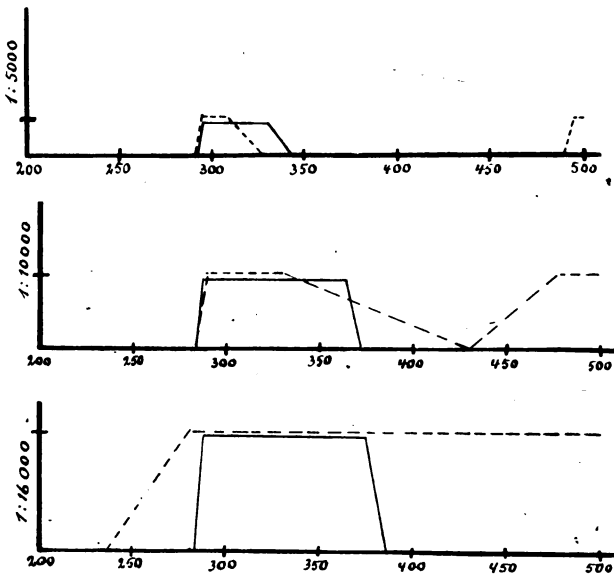


Fig. 1.

362,5 erstreckt (mit geringen Unterschieden, abhängig von der Konzentration) und sich noch abgeschwächt fortsetzt bis 352,5. Da optisches Glas schon von 330 an durchläßt, so können also bei einem Tartrazin-Gelbfilter die Strahlen von 330—352 (362) auf Bromsilbergelatine zur Wirkung kommen. Nach unseren Messungen an Tartrazinlösungen (Tartrazin-Höchst, chem. rein in Wasser) in den Konzentrationen von 1:1000 bis 1:20000 und bei Belichtungszeiten von 2—30 Sekunden erstreckt sich die Hauptdurchlässigkeit im Ultraviolett

von 300—308 wachsend bis  
280—391,



seitlich begrenzt von Gebieten geringerer Durchlässigkeit  
von 270—405.

Meßbare Durchlässigkeit wurde erst bei Lösungen von 1 : 3000 beobachtet.

Filtergelb (Höchster Farbwerke, chem. rein, in Wasser gelöst) wird zur Herstellung von Gelbfiltern empfohlen. Seine Untersuchung in Konzentrationen 1 : 1000—1 : 20000 und bei Belichtungszeiten von 2—30 Sekunden ergab eine Hauptdurchlässigkeit im Ultraviolett

von 296—308 wachsend bis  
270—500,

seitlich begrenzt von Gebieten geringerer Durchlässigkeit bis zur Wellenlänge 225. Filtergelb läßt also in gleichem Maße wie Tartrazin Ultraviolett durch, was bei der Herstellung von photographischen Gelbfiltern zu beachten ist. Neben der Ultraviolettdurchlässigkeit, beginnend mit Lösungen 1 : 3000, wurde auch eine Durchlässigkeit bei 495 beobachtet, welche sich bei stärkerer Verdünnung der Lösung mit der Ultraviolettdurchlässigkeit vereinigt.

Martiusgelb (in Wasser gelöst) hat nach O. Buss<sup>7)</sup> ein Absorptionsmaximum bei 385, wodurch in den hier vorliegenden

### Martiusgelb, Nitrosodimethylanilin.

(Belichtungszeit: 10 Sekunden.)

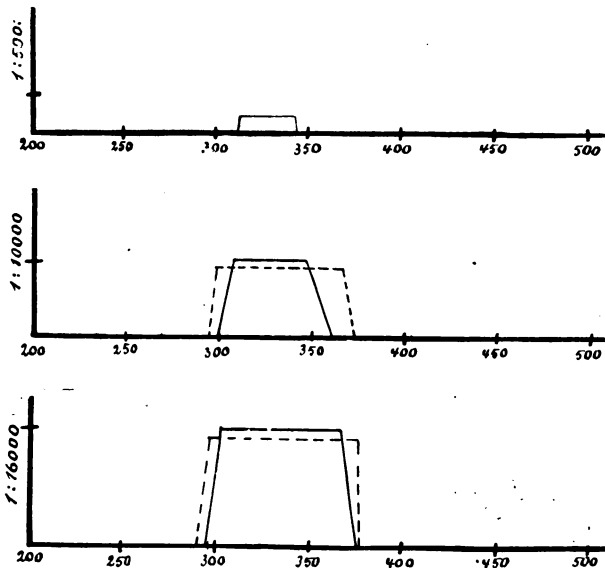


Fig. 2.

**Eosin, Fluoreszein.**  
(Belichtungszeit 10 Sekunden.)

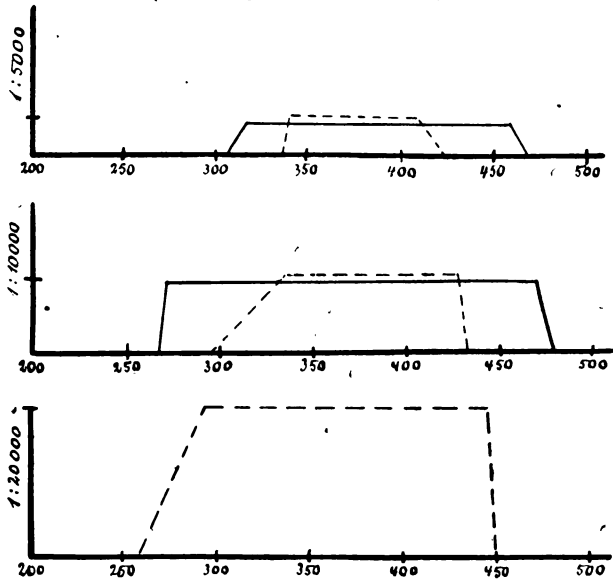


Fig. 3.

**Quarz-Silberspiegel.**  
(Belichtungszeit 10 Sekunden.)

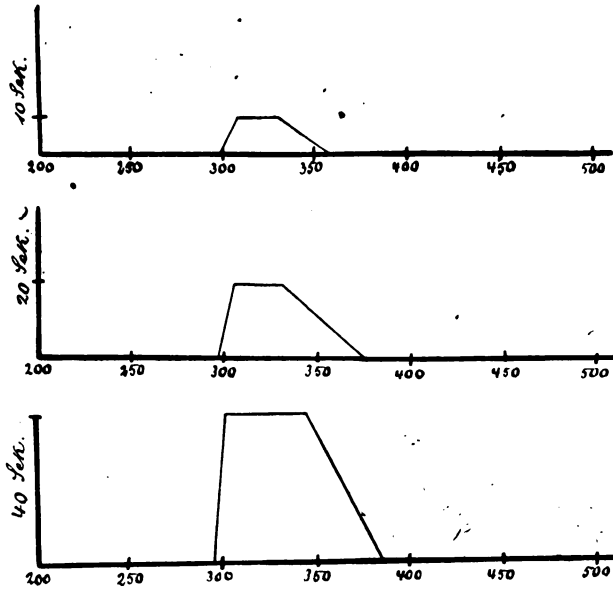


Fig. 4.

Tabelle I.

Farbstoff (Lösungsmittel)	Bel.- Zeit in Sek.	Konzentrationen								
		1 : 3000			1 : 4000			1 : 5000		
Tartrazin (Wasser)	2	300	←→	311	296	301 314	330	295	300 325	330
	5	298	300 308	323	294	296 329	342	293	295 330	343
	10	297	300 308	326	292	296 329	342	292	295 330	343
	15	297	298 322	328	292	296 329	342	292	295 330	346
	20	295	298 323	329	292	296 329	342	291	295 330	346
	30	295	297 323	329	292	296 329	348	291	295 330	348
Filtergelb (Wasser) Die Durchlässigkeit im sichtbaren Teil ist seitlich angegeben	2	—	—	—	298	←→	308	293	←→	308
	5	—	—	—	296	←→	308	291	296 308	324
	10	296	←→	308	291	296 308	312	291	293 308	327
	15	296	←→	308	291	296 308	324	291	293 308	327
	20	296	←→	308	291	296 308	324	291	293 308	327
	30	296	←→	308	291	296 308	324	291	293 308	327
Martiusgelb (Wasser)	2	—	—	—	322	←→	330	316	←→	332
	5	324	←→	328	320	←→	330	316	←→	332
	10	322	←→	331	315	←→	340	313	←→	343
	15	322	←→	331	315	←→	340	313	320 330	343
	20	322	←→	331	312	321 330	340	312	320 330	343
	30	321	←→	332	312	321 330	340	312	320 330	343
Nitrosodimethyl- anilin (Alkohol, verdünnt mit Wasser)	2							Ganz geringe Durchlässigkeit		
	5									
	10									
	15									
	20									
	30								339	←→

Untersuchungen das scharfe Abschneiden der Ultraviolett-durchlässigkeit bei etwa 370 erklärt wird. Es gelangten Lösungen von 1:1000—1:20000 zur Untersuchung bei Belichtungszeiten von 2—30 Sekunden. Die gefundene Hauptdurchlässigkeit im Ultraviolett erstreckte sich

von 321—330 beziehungsweise  
296—374,

während sich das Gebiet der geringeren Durchlässigkeit erstreckt  
von 270—385.

Auch hier begann eine bemerkbare Durchlässigkeit erst bei Lösungen 1:3000.

Nitrosodimethylanilin. Über diesen besonders beachtenswerten Farbstoff liegen zahlreiche Arbeiten vor. W. N. Hartley<sup>8)</sup> stellte die Durchlässigkeit des *p*-Nitrosodimethylanilins im Ultraviolett fest:

Tabelle 1.

(Fortsetzung siehe nächste Seite.)

Konzentrationen															
1 : 6000				1 : 7000				1 : 8000				1 : 9000			
295	<b>300</b>	<b>328</b>	330	290	<b>296</b>	<b>330</b>	336	289	<b>296</b>	<b>338</b>	341	288 (unterbelicht.)			342
293	<b>295</b>	<b>330</b>	345	290	<b>295</b>	<b>330</b>	348	289	<b>293</b>	<b>342</b>	358	286	<b>293</b>	<b>342</b>	360
290	<b>295</b>	<b>330</b>	346	290	<b>295</b>	<b>330</b>	359	289	<b>290</b>	<b>358</b>	362	286	<b>290</b>	<b>352</b>	363
289	<b>295</b>	<b>330</b>	350	288	<b>295</b>	<b>330</b>	359	286	<b>290</b>	<b>358</b>	362	284	<b>290</b>	<b>358</b>	363
289	<b>295</b>	<b>330</b>	350	288	<b>292</b>	<b>330</b>	359	286	<b>290</b>	<b>358</b>	362	284	<b>290</b>	<b>358</b>	363
289	<b>295</b>	<b>330</b>	350	288	<b>292</b>	<b>330</b>	360	285	<b>290</b>	<b>358</b>	364	284	<b>290</b>	<b>358</b>	364
293	←	→	308	289	<b>296</b>	<b>308</b>	324	289	<b>296</b>	<b>310</b>	330	286	<b>293</b>	<b>310</b>	330
289	<b>296</b>	<b>308</b>	324	287	<b>296</b>	<b>308</b>	330	287	<b>292</b>	<b>325</b>	353	285	<b>290</b>	<b>330</b>	375
289	<b>293</b>	<b>308</b>	327	287	<b>293</b>	<b>315</b>	330	287	<b>291</b>	<b>325</b>	364	285	<b>290</b>	<b>330</b>	387
289	<b>293</b>	<b>308</b>	327	287	<b>293</b>	<b>315</b>	330	286	<b>291</b>	<b>330</b>	367	283	<b>290</b>	<b>330</b>	440
288	<b>293</b>	<b>308</b>	327	287	<b>293</b>	<b>315</b>	330	286	<b>291</b>	<b>330</b>	377	279	<b>290</b>	<b>330</b>	440
288	<b>293</b>	<b>308</b>	327	287	<b>293</b>	<b>315</b>	330	286	<b>291</b>	<b>330</b>	385	279	<b>290</b>	<b>330</b>	440
316	←	→	340	314	←	→	342	313	←	→	344	307	←	→	349
314	←	→	340	311	←	→	342	307	←	→	350	304	<b>317</b>	<b>343</b>	352
308	<b>318</b>	<b>330</b>	346	307	<b>318</b>	<b>330</b>	350	305	<b>317</b>	<b>343</b>	356	302	<b>317</b>	<b>343</b>	358
308	<b>318</b>	<b>330</b>	346	307	<b>318</b>	<b>330</b>	350	302	<b>317</b>	<b>343</b>	356	302	<b>317</b>	<b>343</b>	358
308	<b>318</b>	<b>330</b>	346	307	<b>318</b>	<b>330</b>	353	300	<b>317</b>	<b>343</b>	356	302	<b>317</b>	<b>343</b>	258
308	<b>318</b>	<b>330</b>	346	307	<b>318</b>	<b>330</b>	353	300	<b>317</b>	<b>343</b>	356	298	<b>317</b>	<b>343</b>	358
Ganz geringe Durchlässigkeit												302	<b>338</b>	<b>359</b>	365
Ganz geringe Durchlässigkeit												299	<b>318</b>	<b>359</b>	365
Ganz geringe Durchlässigkeit												296	<b>301</b>	<b>362</b>	365
Ganz geringe Durchlässigkeit												296	<b>301</b>	<b>365</b>	368
Ganz geringe Durchlässigkeit												296	<b>299</b>	<b>365</b>	372
Ganz geringe Durchlässigkeit												296	<b>299</b>	<b>365</b>	374
330	←	→	356	322	←	→	358	315	←	→	361				

Konzentration	Schichtdicke	Durchlässigkeit
1 : 2500	5 mm	285—370
1 : 125000 <sup>b)</sup>	5 mm	240—390

R. W. Wood<sup>10)</sup> studierte diesen Farbstoff eingehend, ermittelte eine starke Absorptionsbande im Violett und Ultraviolett bis etwa 380  $\mu\mu$ , hieran anschließend ein Durchlässigkeitsgebiet bis etwa 280  $\mu\mu$  und stellte ein nur ultraviolett durchlässiges Filter her, indem er den Farbstoff mit Kobalt- und Signalgrün glas kombinierte. Hartley<sup>11)</sup> empfahl zu gleichem Zwecke und wohl besser die Kombination der Nitrosodimethylanilinlösung mit einer solchen aus Rosanilinhydrochlorid, welche 487—574 absorbiert und bei entsprechender Verdünnung Ultraviolett völlig durchläßt. Eder und Valenta<sup>12)</sup> untersuchten eine wässrige Lösung von Nitrosodimethylanilin in Konzentration 1:7500—1:40000 in einer 1 cm schichtigen Quarzwanne im Gitterspektrographen. Die Durchlässigkeit der mit Wasser gefüllten Wanne und jene derselben Wanne mit

Tabelle I

Farbstoff (Lösungsmittel)	Bel.- Zeit in Sek.	Konzentrationen											
		1:10000			1:12000			1:14000					
Tartrazin (Wasser)	2	287	289	357	360	286	(unterbelichtet)	363	Stark unterbelichtete Platte!				
	5	285	288	357	364	284	288	359				365	
	10	284	288	361	372	284	288	361				367	
	15	284	288	364	372	284	286	361				377	
	20	282	286	364	374	282	286	364				377	
	30	282	286	364	374	282	286	366				377	
Filtergelb (Wasser) Die Durchlässigkeit im sichtbaren Teil ist seitlich angegeben	2	285	293	325	430	283	293	325	430	281	293	325	500
	5	283	290	330	430	280	290	330	430	279	290	←	500
	10	283	290	330	430	277	290	333	430	276	288	←	500
	15	280	290	375	430	277	290	333	430	273	288	←	500
	20	278	290	383	430	274	287	←	500	270	282	←	500
	30	277	290	383	430	272	287	←	500	270	282	←	500
Martiusgelb (Wasser)	2	306	←	→	352	302	←	→	359	300	320	332	360
	5	302	315	343	360	300	312	347	365	298	306	351	366
	10	300	308	346	360	297	308	358	365	296	302	361	366
	15	300	308	346	360	296	302	358	365	296	302	361	366
	20	300	308	347	364	296	302	358	366	294	302	361	366
	30	298	308	352	364	295	302	360	366	294	302	361	366
Nitrosodimethyl- anilin (Alkohol, verdünnt mit Wasser)	2	299	318	359	365	294	301	366	370	294	301	366	375
	5	295	301	365	369	293	296	366	375	292	296	375	377
	10	295	298	365	373	290	296	372	375	290	296	375	377
	15	292	296	365	373	290	296	372	375	288	296	375	377
	20	292	296	365	373	290	296	375	376	288	296	375	377
	30	292	296	365	375	289	296	375	376	288	296	375	377

der Lösung des Farbstoffs (1:7500) gefüllt, zeigte nur geringe Unterschiede bezüglich der Strahlen von 386 bis ins äußerste Ultraviolett, absorbierte jedoch kräftig von 386—496.

Nitrosodimethylanilin wurde im Verhältnis von 1:1000 in Alkohol gelöst und dann mit Wasser weiter verdünnt. Die untersuchten Konzentrationen waren wieder 1:1000—1:20000, die Belichtungszeiten 2—30 Sekunden. Eine bemerkenswerte Durchlässigkeit im Ultraviolett stellte sich erst in der Verdünnung 1:9000 ein. Das Maximum der Durchlässigkeit lag zwischen

299—365

und nahm bei weiterer Verdünnung nur wenig zu. Die Gesamtdurchlässigkeit erstreckte sich von

270—383.

Fluoreszein<sup>13)</sup> hat eine Absorption von 422—520. Es wurde in wässrigen Lösungen 1:1000, 1:5000, 1:10000 und 1:20000

(Fortsetzung).

Konzentrationen													
1 : 16000				1 : 18000				1 : 20000					
284	288	359	374	282	288	372	387	282	288	373	390		
284	288	359	374	281	288	381	387	277	288	384	393		
284	288	374	387	277	288	381	390	273	288	384	393		
282	284	374	387	272	283	388	401	270	282	388	403		
280	284	374	387	270	281	388	401	270	280	391	405		
280	284	374	388	270	281	391	405	270	280	391	405		
278	292	←	500	274	280	←	500	225	270	←	500		
265	280	←	500	230	270	←	500	225	270	←	500		
236	280	←	500	230	270	←	500	225	270	←	500		
230	280	←	500	230	270	←	500	225	270	←	500		
230	280	←	500	230	270	←	500	225	270	←	500		
230	280	←	500	230	270	←	500	225	270	←	500		
298	320	360	366	298	315	360	366	296	308	363	366		
296	302	360	366	294	300	360	375	292	300	366	375		
296	302	366	375	292	300	366	375	290	296	366	385		
294	302	366	375	290	300	366	377	290	296	374	385		
294	302	366	375	290	296	366	384	285	296	374	385		
294	302	366	375	290	296	366	384	270	296	374	385		
292	296	366	377	292	296	366	377	292	296	373	377		
292	296	375	377	292	296	375	377	288	296	375	383		
290	296	375	377	287	292	375	383	282	292	375	383		
288	296	375	377	287	292	375	383	282	292	375	383		
288	296	375	377	287	292	375	383	270	292	375	383		
288	296	375	377	282	292	375	383	270	292	375	383		

(mit geringem Ammoniakzusatz) untersucht. Mit zunehmender Verdünnung nimmt die Ultraviolett durchlässigkeit stark zu und erstreckt sich bis etwa zur Wellenlänge 260.

Eosin. Die Absorptionsmaxima sind vielfach festgestellt worden<sup>14)</sup> und liegen in Abhängigkeit von der Konstitution des Salzes und vom verwendeten Lösungsmittel zwischen 486 und 547. O. Buss<sup>7)</sup> fand im Ultraviolett keine Absorption. Tetrabromfluoreszeinkalium wurde in Verdünnungen von 1 : 1000, 1 : 5000 und 1 : 10000 (wässrig) untersucht. Die Hauptdurchlässigkeit wuchs von

368—390 auf

271—470,

während gleichzeitig noch eine geringere Durchlässigkeit von

267—480

feststellbar war.

Quarzsilberspiegel. Einige Literaturangaben sind schon vorher gemacht worden. Bei Belichtungen von 5—640 Sekunden stieg die Durchlässigkeit im Ultraviolett von

308—330 auf

302—388,

während nebenbei noch eine geringere Durchlässigkeit von

283—408

bestand.

In der Tabelle 1 sind die Messungsergebnisse für Tartrazin, Filtergelb, Martiusgelb und Nitrosodimethylanilin zusammengestellt, Tabelle 2 enthält die Messungen für Fluoreszein und Eosin, Tabelle 3 diejenigen für den Quarzsilberspiegel. Die erste und vierte

Tabelle 2.

Farbstoff (Lösungsmittel)	Bel.-Zeit in Sek.	Konzentration															
		1 : 1000				1 : 5000				1 : 10000				1 : 20000			
Fluoreszein (Wasser mit wenig Ammoniak)	2	Keine Durchlässigkeit															
	5	340	<b>344</b>	<b>408</b>	414	298	<b>311</b>	<b>420</b>	425	291	<b>296</b>	<b>433</b>	442				
	10	340	<b>344</b>	<b>408</b>	420	296	<b>337</b>	<b>428</b>	432	271	<b>296</b>	<b>440</b>	445				
	20	338	<b>341</b>	<b>408</b>	422	296	<b>337</b>	<b>428</b>	432	259	<b>293</b>	<b>445</b>	450				
Eosin (Wasser)	2	366	<b>370</b>	<b>382</b>	395	316	<b>352</b>	←	450	271	<b>309</b>	<b>460</b>	470	—	—	—	—
	5	364	<b>368</b>	<b>388</b>	406	311	<b>318</b>	<b>425</b>	460	268	<b>309</b>	<b>470</b>	475	—	—	—	—
	10	360	<b>368</b>	<b>390</b>	408	308	<b>318</b>	<b>460</b>	470	267	<b>271</b>	<b>470</b>	480	—	—	—	—

Tabelle 3.

	Belicht.-Zeit in Sekunden	Messungsergebnisse			
			←	→	
Quarz- silberspiegel	5	303			331
	10	300	<b>308</b>	<b>330</b>	359
	20	297	<b>305</b>	<b>330</b>	375
	40	295	<b>302</b>	<b>343</b>	383
	80	294	<b>302</b>	<b>359</b>	388
	160	292	<b>302</b>	<b>367</b>	388
	320	287	<b>302</b>	<b>388</b>	408
	640	283	<b>302</b>	<b>388</b>	408

(gewöhnlich gedruckte) Zahl jeder Messungsreihe bedeutet den Beginn und das Ende jeder einzelnen Durchlässigkeit, während die beiden mittleren (fettgedruckten) Zahlen den Beginn und das Ende des Durchlässigkeitsmaximums bezeichnen.

In der Übersichtstafel sind die Durchlässigkeiten der einzelnen Farbstofffilter im Ultraviolett versuchsweise graphisch dargestellt und zwar für die

Belichtungszeit: 10 Sekunden,

Konzentration: 1 : 5000, 1 : 10000, 1 : 16000,

beziehungsweise die Ergebnisse hinter dem Quarzsilberspiegel für die

Belichtungszeiten: 10, 20, 40 Sekunden.

Man sieht, daß mit größeren Verdünnungen der Filterlösungen und ebenso mit zunehmenden Belichtungszeiten die Durchlässigkeit

Tabelle 4.

	Verlängerung der Belichtungszeiten zur Erzielung der ohne Filter erhaltenen Schwärzungen für die Konzentrationen		
	1 : 5000	1 : 10000	1 : 16000
Tartrazin . . . . .	5 fach	2 1/2 fach	1 fach
Filtergelb . . . . .	7 1/2 fach	2 1/3 fach	2 1/3 fach
Martiusgelb . . . . .	30 fach	7 1/2 fach	5 fach
Nitrosodimethylanilin .	—	7 1/2 fach	5 fach
Eosin . . . . .	5 fach	2 fach	—
Fluoreszein . . . . .	2 1/2 fach	1 fach	1 : 20000 1 fach
Quarzsilberspiegel . . .	50 fache Belichtungszeit		

nach dem äußersten Ultraviolett weniger zunimmt als nach dem sichtbaren Teile des Spektrums; Filtergelb, Eosin und Fluoreszein zeigen zwar auch nach Ultraviolett hin eine beträchtliche Zunahme, doch gleichzeitig eine gleich starke oder größere nach Blau. Die Durchlässigkeit des Quarzspiegels ist nach Ultraviolett scharf begrenzt und wenig beeinflusst selbst von starken Verlängerungen der Belichtungszeit. Aus den in Tabelle 1 gegebenen Zahlenwerten lassen sich Angaben für scharf umgrenzte Ultraviolettfilter ablesen, so daß eine planmäßige Erforschung dieses Gebietes praktisch brauchbare Ergebnisse verspricht. Es ist anzustreben, durch Verbindung zweier geeigneter Farbstofffilter eng umgrenzte Ultra-



violettfilter zu gewinnen unter Ausschaltung der auf nicht sensibilisierte Bromsilbergelatine wirksamen Strahlen (bis etwa 500  $\mu\mu$ ).

Über das Maß der Durchlässigkeit der einzelnen, hier untersuchten Filter lassen sich einstweilen nur angenäherte Angaben machen, da die Inkonzanz der Lichtquelle besonders bei kurzen Belichtungszeiten die Vergleichsmöglichkeiten der ohne und mit Filter erhaltenen Spektralaufnahmen beeinträchtigt. Es wurde versucht, festzustellen, eine wievielfach verlängerte Belichtungszeit hinter dem Filter im Bereiche dessen größter Durchlässigkeit zu gleicher Schwärzung führte, wie sie ohne Filtereinschaltung erreicht wurde. Tabelle 4 enthält diese Zahlen. Der Silberspiegel stellt sich wesentlich ungünstiger als die Farbstofffilter. Die sich an die hier wiedergegebenen Versuche anschließende ausführliche Bearbeitung wird auch quantitative Ergebnisse bringen.

#### Anmerkungen.

- 1) Pogg. Ann. **123**. 30—48, 472—489. 1864; Kayser, Handb. d. Spektr. **1**. 103, **3**. 380.
- 2) Rep. Brit. Ass. 1861; Not. & Abstr. 87—88; Kayser, Handb. d. Spektr. **1**. 104.
- 3) Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Teil 1, S. 107.
- 4) Landolt-Börnstein, phys.-chem. Tabellen, 3. Aufl. 1905, S. 194.
- 5) Phil. Mag. **27**. 369—384. 1889; Kayser, Handb. d. Spektr. **1**. 636.
- 6) Zeitschr. f. wiss. Phot. **1**. 262. 1903.
- 7) Dissertation Bern 1896; Kayser, Handb. d. Spektr. **3**. 528.
- 8) Trans. chem. soc. **85**. 1010—1018. 1904; Kayser, Handb. d. Spektr. **3**. 539—540.
- 9) Vermutlich: Konzentration 1 : 25000.
- 10) Phil. Mag. **3**. 607—622. 1902, **5**. 257—263, **6**. 96—112. 1903; Proc. Amer. Acad. **39**. 51—56. 1903; Astrophys. J. **17**. 133—140. 1903; Kayser, Handb. d. Spektr. **3**. 539, **4**. 528.
- 11) Siehe Fußnote 8, außerdem Trans. chem. soc. **51**. 153—202. 1887; Kayser, Handb. d. Spektr., **3**. S. 557.
- 12) Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Teil 3, S. 165.
- 13) Kayser, Handb. d. Spektr. **3**. 513.
- 14) Kayser, Handb. d. Spektr. **3**. 510.

Charlottenburg, Photochemisches Laboratorium der technischen Hochschule, im April 1919.

(Eingegangen 6. Mai 1919.)

**Farbenantagonismus**  
oder  
**Die chemische und elektrische Polarität des Spektrums.**

Von  
**Gabriele Rabel.**

Mit 4 Figuren und 14 Kurven im Text.

Inhalt: Einleitung. — Erster Teil: Beispiele zum Farbenantagonismus. § 1. Die Phosphoreszenz S. 73. § 2. Die Phototropie S. 75. § 3. Die photographische Platte S. 79. § 4. Antagonismus bei diversen chemischen und biologischen Reaktionen. Oxydation und Reduktion. Bildung und Zerstörung von Enzymen. Wachstum und Wachstumshemmung. Rotlichtbehandlung der Blättern S. 83. § 5. Der Becquereffekt (lichtempfindliche Elektroden) S. 87. § 6. Aktionsströme im Auge, Komplementärfarben S. 92. § 7. Der Phototropismus bei Tieren und Pflanzen S. 94. Schlußbemerkung. — Zweiter Teil: Die Raumladungen in der geschichteten positiven Säule S. 98. Problemstellung. Potentialmessungen S. 102. Diskussion der Gleichung  $\frac{d^2V}{dx^2} = -4\pi k$  S. 110. Die Reduktion von Chlornatrium in den Schichten S. 117. — Zusammenfassung S. 123. — Anhang: Einige Bemerkungen über die Versuchsanordnung und über die Kurven S. 125.

**Einleitung.**

Den ersten Anlaß zur Beschäftigung mit dem Farbenproblem gab mir eine botanische Theorie des Berliner Physiologen Engelmann, die einen Triumphzug durch die ganze botanische Welt vollführt und auch in dem Lehrbuch der Physik von Chwolson achtungsvolle Aufnahme gefunden hat.<sup>1)</sup> Diese Theorie sollte erklären, daß in großer Meerestiefe, wo keine roten Strahlen mehr hindringen, sondern nur noch blaue und grüne, zwar keine grünen Algen mehr leben können, wohl aber braune und rote. Der Engelmannsche Gedankengang erscheint in folgenden Sätzen zusammengefaßt: Lichtabsorption und (Kohlensäure-) Assimilation gehen im allgemeinen zusammen. Im Pflanzenreich existieren außer dem Chlorophyll noch eine Reihe anderer Farbstoffe, welche assimilatorisch wirksam sind. Immer sind es gerade die zur eigenen Farbe komplementären Lichtarten, die hauptsächlich wirken. Jene Pflanzen, deren Chromophyll dem gerade zur Verfügung stehenden Licht komplementär ist, sind daher im Kampfe ums Dasein bevorzugt. In dieser Form war die Theorie eine Selektionstheorie. Danach aber beauftragte Engelmann seinen Schüler Gaidukow, „zu prüfen, ob durch Einwirkung farbigen Lichts auf lebende chromophyllhaltige

<sup>1)</sup> Engelmann, Bot. Ztg. 1882, 1883, 1884.

Pflanzen eine zweckmäßige Änderung der Färbung des Chromophylls zu erhalten sei. Unter zweckmäßig wird hier eine die Kohlenstoffassimilation begünstigende Änderung verstanden, das heißt eine solche in komplementärem Sinn zu der Farbe des einwirkenden Lichts.“<sup>1)</sup> Gaidukow stellte Kulturen einer zur Familie der Blaualgen gehörigen, braunviolett gefärbten Alge (*Oscillaria sancta*) unter farbigen Glocken auf und erhielt Umfärbungen, die er tatsächlich als komplementär zum einwirkenden Licht bezeichnete. Das war nun eine höchst erstaunliche und rätselhafte Lichtwirkung! Zu ihrer Erklärung zog Gaidukow die optische Resonanz heran. Es sollten die Farbstoffe allmählich auf die Wellenlänge des einfallenden Lichts abgestimmt werden und so dieses vorzugsweise zu absorbieren lernen.

Die auffallende und paradoxe Theorie der „komplementären chromatischen Adaptation“ übte auch auf mich einen großen Reiz aus, und da ich beständig an ihr herumspekulierte, so forderte mich mein Lehrer, Professor von Wettstein, schließlich auf, mich doch zunächst einmal von der Richtigkeit der Tatsachen zu überzeugen. Ich wiederholte also das Gaidukowsche Experiment — und erhielt das genau entgegengesetzte Resultat. Die Algen paßten sich allerdings der Beleuchtungsfarbe an, aber nicht im komplementären, sondern im direkten Sinn. Sie wurden im grünen Licht grün, im violetten violett usw. Dieses Resultat war bei weitem weniger überraschend und darum auch weniger interessant. Denn direkte Farbenanpassung in der Natur ist ja wiederholt beobachtet worden, wenn auch allerdings nur im Tierreich. Und zu ihrer Erklärung genügt vollauf die Wienersche<sup>2)</sup> Theorie der Farbenanpassung: Wenn unter der Einwirkung monochromatischen Lichtes sich gleichfarbige Stoffe bilden, so haben diese vor den andersfarbigen Stoffen offenbar „den Vorzug, die auffallenden Strahlen zurückzuwerfen, also nicht zu absorbieren. Sie können deshalb auch nicht weiter durch sie chemisch verändert werden und sind somit durch ihre eigene Farbe geschützt, oder angepaßt an die gleichfarbige Beleuchtung.“ In meinem Fall war es gar nicht notwendig, die Entstehung von solchen verschiedenfarbigen Farbstoffen unter der Einwirkung des Lichtes anzunehmen, denn die Oszillarien besitzen von vornherein eine größere Zahl verschiedener Farbstoffe. Die beschriebene Farbenanpassung ist also ohne weiteres erklärt, wenn man annimmt,

<sup>1)</sup> Gaidukow, Ber. d. Dtsch. Bot. Ges. 1903, 21; 1906, 24. Ber. Berl. Ak. 1902.

<sup>2)</sup> Wiener, Über Farbenphotographie usw. Leipzig, Barth 1909. S. 37.

daß die dem jeweiligen Licht gleichfarbigen Stoffe vorzugsweise erhalten bleiben, die anderen aber ausgebleicht werden. Auch das aus zerriebenen Algen gewonnene Farbstoffgemisch zeigte unter Farbgläsern exponiert, wenn auch weniger deutlich, die entsprechende Umfärbung.

Genauerer Studium der Engelmannschen und Gaidukowschen Publikationen erwies, daß die experimentellen und theoretischen Unterlagen der Komplementärtheorie an sich sehr wenig überzeugend waren, wòrauf aber hier nicht näher eingegangen werden kann. Inzwischen ist übrigens mehreren Botanikern, die zu anderen Zwecken Oszillarien in farbigem Licht kultivierten, gelegentlich die direkte Anpassung aufgefallen. Es ist anzunehmen, daß diese Anpassung bei Pflanzen nur unter den Bedingungen des Laboratoriums zu beobachten ist. Im übrigen hängt natürlich die Farbe eines Organismus nicht allein von der Zerstörung seiner Farbstoffe, sondern in erster Linie von ihrer Produktion ab. Und da die Farbstoffe, welche die Färbung der Blau-, Braun- und Rotalgen verursachen, Eiweißstoffe sind, die gleichzeitig als Reservestoffe dienen<sup>1)</sup>, da ferner Eiweißstoffe bei Vorhandensein organischer Nahrung auch im Dunkeln, vorzugsweise aber im blauvioletten Licht gebildet werden<sup>2)</sup>, so findet man für die Tatsache, auf die die Engelmannsche Theorie aufgebaut war, ungezwungen eine andere Erklärung. Daß die Algen, die solche bunte Chromophylle besitzen, in Gegenden existenzfähig sind, wo ihnen kein rotes Licht zur Verfügung steht, beruht nicht darauf, daß sie auch andere Lichtsorten für die Assimilation auszunutzen imstande sind, sondern vermutlich darauf, daß sie sich saprophytisch, das heißt unter Ausnutzung bereits vorgebildeter organischer Substanz, die ihnen im Meerwasser natürlich reichlich zur Verfügung steht, zu ernähren vermögen, also auf Kohlensäureassimilation gar nicht angewiesen sind.

Das Studium der biologischen und chemischen Lichtwirkungen, zu dem diese Untersuchung mir Veranlassung gegeben hatte, belehrte mich darüber, daß schon die Grundvoraussetzung Engelmanns, es sei für die photochemischen Wirkungen ausschließlich die Quantität des absorbierten Lichtes maßgebend, nicht aber seine Qualität, den Tatsachen widerspricht. Vor allem fand ich auf den verschiedensten Gebieten Berichte darüber, daß die Strahlen

<sup>1)</sup> Magnus u. Schindler, Ber. d. Dtsch. Bot. Ges. 1912. 30. — Boresch, Pringsheims Jahrb. 1913. 52.

<sup>2)</sup> Baudisch, Jahrb. f. Photogr. 1913.

der roten Hälfte des Spektrums nicht nur andere Funktionen ausüben als die der blauen, sondern sogar entgegengesetzte, daß rotes Licht Effekte vernichtet, die blaues erzeugt hat, oder daß photochemische Prozesse im entgegengesetzten Sinn verlaufen, je nachdem ob die eine oder die andere Lichtsorte zugegen ist. Diese Fälle, die ich unter dem Schlagwort „Farbenantagonismus“ zusammenfasse, sollen in den nächsten Kapiteln erörtert werden.

Bevor ich aber auf die Besprechung der einzelnen Erscheinungen eingehe, muß ich einige Worte über meine Bezeichnungswiese vorausschicken. Ich nenne die ultraroten, roten und orangefarbenen Strahlen kurzweg rotes oder auch positives Licht. Das kurzwellige Spektralgebiet, etwa von der Wellenlänge 450 bis ins UV nenne ich blaues oder auch negatives Licht. Ebenso sollen die Wirkungen des roten Spektralgebietes, welcher Art sie auch sein mögen, gelegentlich als positive oder positiverende Wirkungen bezeichnet werden, die des blauen Teils als negative oder negativierende Wirkungen. Diese Bezeichnungswiese ermöglicht größere Übersichtlichkeit und Einheitlichkeit der Darstellung. Sie stimmt überdies in den meisten Fällen mit der durch die Erscheinungen selbst geforderten Ausdrucksweise überein.

Gewöhnlich wird ja dasjenige, was das kurzwellige Licht tut, als „Erregung“ bezeichnet, von dem roten Spektralteil wird in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle angegeben, daß er überhaupt wirkungslos sei; höchstens kann er unter Umständen die Taten des blauen Lichtes vernichten. Man könnte versucht sein, diese Regel, daß rotes Licht nichts selbständig schaffen kann, sondern nur geschaffenes wieder zerstören, als Gesetz auszusprechen. Aber dieses Gesetz wäre sehr einseitig und zwar aus folgendem Grund: Bei sämtlichen photochemischen oder sonstigen Versuchen geht man von der Dunkelheit als Normalzustand aus. Aber was ist Dunkelheit? Dunkelheit ist ein schwarzer Pappkasten. In Wahrheit könnte man von Dunkelheit natürlich nur reden, wenn die empfindliche Substanz sich irgendwo im Weltraum befände, wo sie der Einwirkung aller Weltkörper entzogen wäre. Die Dunkelheit des Laboratoriums aber, der schwarze Pappkasten, muß bei gewöhnlicher Temperatur ultrarote Strahlung aussenden. Daraus folgt: Alle Körper sind im Normalzustand auf rotes Licht abgestimmt, darum bedeutet blaues Licht Erregung, rotes Rückkehr zum Normalzustand. Würden die Substanzen vor dem Versuch im blauen Tageslicht aufbewahrt, so würde rotes Licht erregen, blaues auslöschen. Dieser

prinzipiell zur Erzielung größerer Einheitlichkeit eingenommene Standpunkt schließt natürlich nicht aus, daß ich zunächst, schon um das Verständnis nicht überflüssig zu erschweren, selbst die gebräuchlichen Ausdrücke mit verwenden werde.

In der Mitte des Spektrums liegt ein Gebiet, welches die merkwürdige Eigenschaft hat, je nach Umständen, bald positiv, bald negativ zu wirken, positiv gegenüber dem blauen Spektralteil, negativ gegenüber dem roten.<sup>1)</sup> Diese Eigenschaft erinnert an die Fähigkeit gewisser Hydroxyde, sich Säuren gegenüber als Base, Basen gegenüber als Säure zu betätigen. In der Chemie bezeichnet man derartige Substanzen als amphoter, und ich übertrage diesen Ausdruck auf das in Rede stehende Spektralgebiet. Es muß übrigens erwähnt werden, daß in manchen Fällen auch violettes Licht sich noch kurzwelligeren Strahlen gegenüber positiv verhält. Auf diese Fälle soll aber hier, wo zunächst der Antagonismus im sichtbaren Gebiet behandelt wird, nicht eingegangen werden.

## I. Teil.

### § 1. Die Phosphoreszenz.

Nicht schicklicher kann ich meine Darstellung beginnen, als mit einem Zitat aus des großen Ritter Schriften<sup>2)</sup>, des genialen Physikers, Physiologen, Chemikers, dessen Werke viel zu wenig gelesen werden, des Entdeckers der chemischen Polarität des Spektrums. Ich lasse ihn sprechen: „Schon Wilson sah Bononischen Phosphor in den Strahlen der blauen oder violetten Hälfte des Farbenbildes ein lebhafteres Licht erlangen, als in denen der roten und sah auch das von den violetten Strahlen sehr stark erregte Licht durch gleich darauf auf den Phosphor geworfene rote Strahlen geschwächt werden. . . . Aber die violetten Strahlen gehören zu den reduzierenden, die roten zu den oxydierenden des Farbenbildes. Dieses mußte auf die Vermutung bringen, der Prozeß des Leuchtendmachens bestehe in einer gesteigerten Reduktion . . . Verstärkung durch Linsen möchte Täuschung geben können, indem der Focus der roten Strahlen durch seine bloße Wärme schon auf zuvor nicht in der Hitze völlig ausgeleuchtete Steine ein Licht hervorbringen könnte, was mit der übrigen Wirkung dieser Strahlen in gar keinem Zusammenhang stünde.“

<sup>1)</sup> Die Grenzen sind für jeden Vorgang andere. Im allgemeinen aber kann man sagen, daß das sogenannte einfache oder reine Grün innerhalb dieses Gebietes liegt.

<sup>2)</sup> Ritter, Beiträge z. näheren Kenntnis d. Galvanismus. 2. 282. 1802.

Diese Unterscheidung zwischen der thermischen und der „spezifischen“ Wirkung der roten Strahlen ist erst in allerneuester Zeit wieder vollzogen worden. Noch in manchen anderen Punkten gilt es, daß das Jahrhundert, das seit Ritters Wirken verstrich, nur dazu verwendet wurde, um uns wieder auf die Höhe seiner Erkenntnis zu bringen.<sup>1)</sup> Was die Reduktion als Ursache der Phosphoreszenz anbelangt, so ist sie zwar bisher nicht nachgewiesen worden, aber eine Tatsache, die die Annahme eines Reduktionsvorganges ausschloß, ist mir nicht bekannt. Die Erfahrungen mit den Alkalisalzen, die durch das Auftreffen von Kathodenstrahlen lumineszenzfähig werden, machen im Gegenteil eine solche Interpretation recht plausibel. Denn auch in diesem Fall hat es lange gebraucht, der überaus geringen Mengen umgesetzter Substanz wegen, bis man imstande war, die erfolgte Reduktion endgültig nachzuweisen.

In späterer Zeit ist die Phosphoreszenz wiederholt studiert worden, insbesondere von Becquerel<sup>2)</sup>, Lommel<sup>3)</sup>, Dahms<sup>4)</sup> und in besonders umfassender und tiefgehender Weise von Lenard<sup>5)</sup>. Stets fand sich in den älteren Versuchen Steigerung des Leuchtens im negativen Licht, Auslöschung im positiven, dazwischen ein amphoterer Gebiet, in dem nicht erregte Phosphore zum Leuchten gebracht werden, erregte zum Nichtleuchten. Dieses Gebiet lag beispielsweise für Zinksulfid nach Dahms zwischen 505 und 470, für Balmainische Leuchtfarbe zwischen 475 und 462.

Nach Lenard setzt sich die Auslöschung der Phosphoreszenz aus zwei Teilvorgängen zusammen: Ausleuchtung und Tilgung. Unter Ausleuchtung ist derjenige Teil der auslöschenden Wirkung verstanden, der durch Erwärmung bedingt ist. Er besteht in einer Austreibung des aufgespeicherten Lichtes, wobei die gesamte verausgabte Lichtsumme, ob sie nun in längerer oder kürzerer Zeit emittiert wird, konstant ist. Dazu kommt aber noch ein Vorgang,

<sup>1)</sup> Als Beleg für diese Behauptung möchte ich folgenden Satz anführen: Wir haben „kein Recht, die chemischen Strahlen von den leuchtenden für wesentlich verschieden zu halten. Und ebensowenig die wärmenden von diesen oder von jenen.“ Im Jahre 1883 konstatiert Langley, daß diese Ansicht „noch nicht als von allen Physikern angenommen zu betrachten sei“.

<sup>2)</sup> Becquerel, *La lumière*.

<sup>3)</sup> Lommel, *W. A.* 40. 1890; *Somm*, Diss. München 1890.

<sup>4)</sup> Dahms, *Ann. d. Phys.* 13. 1904.

<sup>5)</sup> Lenard u. Saeland, *Ann. d. Phys.* 28. 1909. — Lenard, *Sitzungsber. Heidelb. Ak.* 1912, 1914, 1916, 1917, 1918.

durch den die Lichtemission unterdrückt wird, der also einen Fehlbetrag in der Summe des ausgegebenen Lichtes zum Endeffekt hat, die Tilgung.

Da haben wir also wieder die Rittersche Feststellung, daß die „Wärme etwas hervorbringt, was mit der übrigen Wirkung der roten Strahlen in gar keinem Zusammenhang steht“.

Nun haben allerdings Dahms und auch Lenard unter Umständen Tilgung auch im kurzwelligen Teil des Spektrums gefunden. Die Lenardschen Beobachtungen sind so kompliziert, daß ich sie nicht mit wenigen Worten wiedergeben kann. Ich will mich darum darauf beschränken zu bemerken, daß Lenard sich zu dem Schluß bewogen sieht, die langwellige und die kurzwellige Tilgung seien grundsätzlich verschiedene Vorgänge. Weitere Aufklärung bleibt abzuwarten.

Offenbar haben wir es hier mit einem Analogon zu den Erscheinungen in der photographischen Platte zu tun, wo ebenfalls Wirkungen, die dem oberflächlichen Betrachter als gleich erscheinen, bei näherem Studium gänzlich verschiedenen Ursachen zugeschrieben werden müssen (s. § 3 am Ende).

## § 2. Die Phototropie.

Unter Phototropie im weiteren Sinn versteht man die Fähigkeit einer festen kristallinischen Substanz, „im Licht“ eine Veränderung der Farbe zu erleiden, welche „im Dunkeln“ wieder zurückgeht. In sehr vielen Fällen ist aber schon festgestellt worden, daß die „im Licht“ erzeugte Veränderung durch die negativen Strahlen hervorgerufen wurde, während die positiven Strahlen die Wirkung aufhoben. Dieses spezielle Phänomen ist es, das ich nach dem Vorgang von Stobbe mit dem Namen Phototropie belegen will.

Stobbe<sup>1)</sup> entdeckte an gewissen organischen Substanzen, den Fulgiden, daß sie bei Bestrahlung mit Bogenlicht unter blauem Glas dunkler werden als ohne blaues Glas. Diese Beobachtung veranlaßte ihn zu einem Versuch im Spektrum. Dabei ergab sich, daß das ursprünglich orangegelbe Fulgid von der Linie *E* angefangen bis ins *UV* hinein sich dunkelbraun färbte, in der andern Spektralhälfte blieb es hell. Wurde dann für den umgekehrten Versuch die gesamte Fläche des ausgebreiteten Fulgids unter einem Kobaltglas bis zur Schwarzbraunfärbung erregt, und mit den

<sup>1)</sup> Stobbe, Liebigs Ann. 1908. 359; Zeitschr. f. angew. Chem. 1908.



Spektralfarben nachbelichtet, so wurde die Partie zwischen  $E$  und  $B$  wieder aufgehellt. „Das Endresultat dieser letzteren Reaktion ist dasselbe wie wenn das erregte schwarzbraune Fulgid in der Dunkelheit belassen worden wäre, aber dann hätte die Aufhellungsreaktion einen ganzen Tag gebraucht, während sie so in zwei Minuten vor sich ging.“ „Die linke Grenzlinie der Erregung deckt sich an-

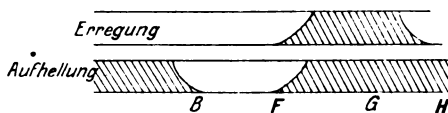


Fig. 1.

nähernd mit der rechten Grenzlinie der Aufhellungszone, und da jedem Punkt dieser Grenzlinie ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen dem ursprünglichen Fulgid  $A$  und dem erregten Fulgid  $B$  entspricht, ergibt sich, daß dieses sowohl durch Erregung von  $A$  als durch Aufhellung von  $B$  hergestellt werden kann. Wir haben sowohl das helle Fulgid  $A$  als das dunkle Fulgid  $B$  unter dem gleichen Grünfilter belichtet und im ersten Fall eine Verdunklung, im zweiten Fall eine Aufhellung bis annähernd zur gleichen Farbnuance beobachtet.“ Da haben wir also wieder das amphotere Gebiet. „Das im Licht braun gewordene Fulgid ist chemisch identisch mit dem orangegelben. Beide geben identische Lösungen. Ihre Verschiedenheit ist an den festen Zustand gebunden. Aus der übersättigten Lösung kristallisiert in der Dunkelheit immer nur das orangegelbe Fulgid aus. Bei häufig abwechselnder Bestrahlung und Verdunklung wird die Nuancendifferenz zwischen Orange und Braun immer kleiner, das Orange verblaßt bei vieltägiger oder mehr wöchentlicher Insolation immer mehr, und die schließlich entstandene hellgelbe Färbung variiert nicht mehr bei verschiedener Intensität der Belichtung. In diesem Fall sind Photoanhydride entstanden, die irreversibel sind.“

Stobbe hat bisher 18 phototrope Fulgide gefunden. Auch gewisse Hydrazone (von Biltz untersucht) sind phototrop.

Stobbe glaubt den Satz aufstellen zu können: Rückt die Erregungszone nach längeren Wellen hin, so tut es die Aufhellungszone im allgemeinen ebenfalls. Es ist sehr befriedigend, daß hier eine derartige Beziehung zwischen den antagonistischen Zonen festgestellt worden ist, aber noch eins tut not: es müßte die Erregung im monochromatischen Licht vorgenommen und geprüft

werden, ob nicht vielleicht, so wie es bei den Sehstoffen des Auges der Fall ist (§ 6) wohldefinierte antagonistische Wellenlängen existieren. Die Prüfung, ob eine solche spezifische Neutralisationsfähigkeit existiert oder nicht, ist von allergrößter Wichtigkeit für die ganze Farbenlehre.

Weigert<sup>1)</sup> hat das von Marckwald<sup>2)</sup> als phototrop entdeckte  $\beta$  Tetrachlor  $\alpha$  Ketonaphthalin näher studiert und zwar „wurde die Absorption, die Erregung und Aufhellung mit polarisiertem Licht untersucht, dessen elektrischer Vektor definierte Schwingungsrichtungen zur Kristallachse hatte. Dabei ergaben sich zwei verschiedene Absorptionsspektren, je nachdem der elektrische Vektor in Richtung der  $c$ -Achse oder in der  $ab$ -Ebene schwingt. Im ersten Fall wurden beim unerregten und erregten Kristall das gleiche Spektrum mit zwei Banden bei 395 und 375 beobachtet, im zweiten Fall im unerregten Zustande eine im Violett steil einsetzende Endabsorption, im erregten außerdem noch im Gelbgrün eine Bande mit einem flachen Maximum bei 525, welche die Farbe des Kristalls verursacht. Der Absorptionskoeffizient war immer größer als im ersten Fall, bei dem die Banden auftraten.“

Die Erregung fand bei allen Schwingungsrichtungen des elektrischen Vektors statt, aber stärker, wenn er in der  $c$ -Richtung lag, als in der  $ab$ -Ebene, trotzdem die Absorption im ersten Fall geringer war. Die Aufhellung trat nur bei der zweiten Orientierung ein, weil nur unter diesen Bedingungen die gelbgrünen Strahlen absorbiert werden.“

#### Die Phototropie der Phosphore.

Auch die Phosphore erleiden phototrope Farbänderungen, wie schon Lommel und Mourelo<sup>3)</sup> bemerkt haben.

Nach Lenard<sup>4)</sup> ist die Phototropie eine Eigenschaft, die die Phosphore erst dann erwerben, wenn ihre Phosphoreszenzfähigkeit durch Druck zerstört ist. Wenn man einen „druckzerstörten“ Phosphor ans Licht bringt, dann färbt er sich. Hat man aber vorher durch Erwärmen die Phosphoreszenzfähigkeit wiederhergestellt, so färbt er sich nicht. Wenn man freilich die Definition der Phototropie etwas schärfer faßt: als die Eigenschaft einer Substanz, unter dem Einfluß des Lichtes ihre Absorption aus dem einen Teil des

<sup>1)</sup> Weigert, Vortrag auf der Bunsengesellschaft 1918.

<sup>2)</sup> Marckwald, Ztschr. f. phys. Chem. 30. 1899.

<sup>3)</sup> Mourelo, Chem. Ztrbl. 1908. I. 1522.

<sup>4)</sup> Lenard, Elster- u. Geitel-Festschr. 1915.

Spektrums in den andern zu verlegen, dann hat Lenard selbst in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> an nicht druckzerstörten Phosphoren Phototropie gefunden. Er konstatiert nämlich, daß die Absorption des erregenden (kurzwelligen) Lichts mit zunehmender Erregung abnimmt, hingegen die des nicht erregenden (langwelligen) Lichts entsprechend zunimmt. Das ist ja schließlich nichts weiter als der Ausdruck einer Farbenveränderung, die nicht so weit geht, daß sie äußerlich sichtbar wird.

An druckzerstörtem Strontiumsulfid fand nun Lenard in dem Spektrum einer Aronsschen Amalgamlampe folgendes: In den Wellenlängen 220—435 (blaue Hg-Linie) war die Substanz schon nach einer Minute stark gerötet, in der grünen Hg-Linie (546) und bei allen längeren Wellen noch farblos. Bei Anwendung einer Nernstlampe war die Grenze der Farbenwirkung eine verwaschene Zone etwa in der Gegend von  $F$  (450—530). Über 530 war auch nach 5 Minuten Exposition keine deutliche Färbung zu merken. Für die Entfärbung lag das Maximum etwa bei 530. Von da nach den kürzeren Wellen hin nahm die Entfärbung ziemlich steil, nach dem  $UR$  hin aber allmählich ab. Unter 450 war keine entfärbende Wirkung mehr zu beobachten, über 620 nur schwache. „Besonders beachtenswert ist der Spektralbereich von etwa 450 bis 530, innerhalb dessen sowohl Färbung als Entfärbung erhalten werden kann. Es ist das eben der Bereich der verwaschenen Grenze der Farbwirkung, innerhalb dessen dieselbe allmählich von voller Stärke bis zu Null abnehmend sich zeigte, wonach diese Wellenlängen auch bei großer Intensität und langer Exposition keine volle Färbung, aber auch keine volle Entfärbung erzeugen.“ Also abermals das amphotere Gebiet!

Kathodenstrahlen färben ebenso wie kurzwelliges Licht.

Die gefärbte Substanz zeigte sich lichtelektrisch ziemlich wirksam blauem bis ultraviolettem Licht gegenüber. Dabei war es gleichgültig, ob die Färbung durch negatives Licht oder durch Kathodenstrahlen erzeugt war.

„Wenn man den druckzerstörten, aber noch ungefärbten Phosphor ans Licht bringt, so zeigt sich stets eine außerordentlich erhöhte lichtelektrische Anfangswirkung. Diese ging zeitlich völlig parallel dem Färbungsprozeß, derart, daß mit Beendigung dieses Prozesses auch die erhöhte lichtelektrische Anfangswirkung verschwunden war. Das Eintreten der Färbung muß also mit dem

<sup>1)</sup> Lenard, Sitz.-Ber. Heidelberger Akademie 1914.

Entweichen einer gewissen Elektronenmenge aus den druckzerstörten Molekülen verbunden sein. Wenn man freilich erst gefärbtes und dann in langwelligem Licht wieder entfärbtes Material prüft, so fehlt die starke Anfangswirkung vollständig, obgleich doch der Färbungsprozeß auch hier vor sich geht. Im Gegenteil bekommt man dann verminderte Anfangswirkung.“ Exponiert man vor der ersten lichtelektrischen Messung in rotem Licht, so fehlt die starke Anfangswirkung ebenfalls.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> hat Lenard konstatiert, daß Rot neben anderen Strahlen auf einen Phosphor einwirkend keinerlei Einfluß auf die Elektronenemission habe. „Wir haben die lichtelektrische Wirkung durch Farbgläser immer nur kleiner gefunden als bei weißem Licht, niemals größer, wenn auch die Farbgläser die auslöschenden Strahlen beträchtlich absorbierten. Die Phosphoreszenz ist dagegen bei weißem Licht viel geringer, als wenn es durch Farbgläser filtriert ist.“ Die obigen Beobachtungen, daß nach roter Bestrahlung die starke Anfangswirkung fehlt, oder sogar vermindert ist, könnte aber vielleicht doch zu einer Revision dieses Resultats Veranlassung geben. Es ist bemerkenswert, daß der Entdecker der Lichtelektrizität Morichini ebenso wie Righi, beides Italiener, in weißem Licht keine lichtelektrische Wirkung bekamen, sondern nur im spektral zerlegten. Es sprechen noch andere Anzeichen dafür, daß in südlicheren Breiten die gegenwirkenden Strahlen im Sonnenlicht in stärkerem Maße vertreten sind, als bei uns.

Leider haben Stobbe und Weigert das lichtelektrische Verhalten ihrer Substanzen nicht untersucht.

### § 3. Die photographische Platte.

Es ist Geschmacksache, ob man die Veränderungen, die die Silbersalze im Licht erleiden, noch mit zur Phototropie rechnen will oder nicht. Die Salze werden einerseits umgefärbt, sie nehmen in der negativen Hälfte des Spektrums bläulich dunkle Töne an, in der positiven gelbliche bis rötliche. Sie werden andererseits chemisch verändert, nach allgemeiner Auffassung im negativen Licht reduziert, im positiven oxydiert. Diese chemischen Veränderungen sind aber so subtil, daß die Frage, mit was für Reduktionsprodukten man es in der belichteten Schicht eigentlich zu tun hat, noch heute nicht endgültig beantwortet ist. Charakteristisch für den Umfang der chemischen Umwandlung ist, daß z. B. Eder die

<sup>1)</sup> Lenard u. Saeland, *Ann. d. Phys.* 28. 490. 1909.

Möglichkeit diskutiert, es könnte die Substanz des latenten Bildes aus  $\text{Ag}_{1000}\text{Br}_{999}$  bestehen.<sup>1)</sup>

Hitchcock hat freilich gefunden, daß Chlorsilber nach mehrmonatlicher Belichtung 6—8% Chlor verloren hatte. Bei lange dauernder Bestrahlung werden ja aber nach Stobbes Angabe auch die Fulgide chemisch verändert. Es möchte also sein, daß die Unterschiede nicht prinzipiell, sondern nur quantitativ sind.

Der Entdecker des Farbenantagonismus bei Silbersalzen, Ritter<sup>2)</sup>, beschreibt seine Beobachtungen wie folgt:

„Ich lasse einen Streifen Papier mit Hornsilber im freien Licht erst gleichförmig und mäßig stark anlaufen und setze ihn dann dem Farbenbilde (Spektrum) aus. Ich lasse ihn 5—10 Minuten darin liegen und finde beim Herausnehmen die beiden äußeren Enden des Streifens noch ebenso schwarz wie vorher. Auf der ganzen violetten Seite ist er schwärzer geworden . . ., auf der ganzen roten Seite hingegen ist er weißer geworden und zwar so, daß die größte Wirkung sich etwa ein halb Zoll vom äußersten Rot ab zeigt (im UR).“

Wenn man weißes Licht auf ein Präparat fallen läßt, so bilden — da Violett vom Hornsilber schon in dünnen Schichten absorbiert wird, während Blau, Grün, Gelb und Rot in jeweils tiefere Lagen eindringen — „die in dem Körper bewirkten Veränderungen von oben herein oder gleichsam der Länge nach dasselbe Spektrum chemischer Produkte, was, wenn die Sonderung derselben dem Körper abgenommen und von einem außer ihm befindlicheu Prisma bewirkt wird, von rechts nach links oder der Breite nach sich bildet.“ Machte er durch ein so belichtetes Präparat einen Querschnitt oder trug er eine Schicht nach der andern ab, so fand er ungefähr dieselbe Schwärzungsfolge wie an dem Oberflächenspektrum. Auch wenn er ein vorher geschwärztes Silbersalz dem weißen Licht aussetzte, bekam er stets an der dem Licht abgewendeten Seite Aufhellung. „Man könnte wohl allenfalls noch glauben, die unter der reduzierten Schicht des Silberpräparates befindliche wieder oxydierte sei von selbst schon Folge jener oberen; das Oxygen, was bei der oberen Reduktion das Oxyd verlasse, müsse schon von selbst in die tieferen Schichten übertreten und da eine Oxydation bewirken, die keiner besonderen Verwendung

<sup>1)</sup> Liesegang, Phot. Korr. 1909.

<sup>2)</sup> Ritter, Intelligenzblatt d. Sit. Ztg. Erlangen 1801, Gehlens Journal 1808, Gilberts Annalen 7.

des Lichts mehr erfordere. Nun ist aber im violetten Licht und außerhalb desselben die Reduktion noch stärker wie im weißen ungefärbten. Hier müßte folglich auch die Oxydation gleich unter der reduzierten Schicht noch stärker wie im letzteren sein. Demungeachtet entdeckt sich keine Spur davon. Nimmt man dagegen das in der roten Hälfte ausgebleichte Hornsilber, so findet man gleich unter der Oberfläche eine noch weiter ausgebleichte, also noch viel vollkommener oxydierte Schicht.“ Als im Jahre 1901 Goldstein aufs neue die Entdeckung machte, daß Bromsilber an der dem Licht abgewendeten Seite regeneriert wird, und zwar um so energischer, je intensiver das Licht ist, da wurde — ich glaube von Bancroft — diese Erklärung erfunden, die Ritter bereits hundert Jahre vorher widerlegt hatte.

Herschel<sup>1)</sup> bereicherte die Kenntnis der spezifischen Farbenwirkungen um die Entdeckung, daß „eine starke rote Linie nicht nur imstande ist, die Wirkung eines schwachen weißen Lichtes zu zerstören<sup>2)</sup>, sondern dem Bild ihre eigene Farbe aufzudrücken“. Das war die erste Entdeckung der in der Einleitung erwähnten Farbenphotographie.

Draper<sup>3)</sup>, der sich sehr eingehend mit den Eigenschaften der photographischen Platte beschäftigt hat, fand, daß die Kraft der „schützenden Strahlen“ mit der Jahreszeit wechselt. Am 29. September konnte der schützende Effekt nur noch im Grün und Gelb beobachtet werden. Im Dezember war er noch unvollkommener geworden, aber am 19. März hatten die roten und orange Strahlen ihre ursprüngliche Kraft wiedergewonnen.“ Außerdem konstatierte er, daß in den Tropen die gegenwirkenden Strahlen bedeutend reichlicher vertreten sind. Es sind in den Tropen immer sehr lange Belichtungen notwendig, manche Reisende bekamen überhaupt keine Eindrücke auf die photographische Platte. Auch moderne Tropenreisende [Beck<sup>4)</sup>, Saal<sup>5)</sup>] bestätigen, daß man im Süden viel länger exponieren muß, aber sie schieben das auf den Mangel an zerstreutem Licht, der zu scharfe Kontraste schafft.

Claudet<sup>6)</sup> wendet sich gegen die Becquerelsche Auffassung,

<sup>1)</sup> Herschel, Phil. Trans. 130. 1843.

<sup>2)</sup> Diese Erscheinung wird allgemein, da die Rittersche Entdeckung bereits vergessen war, als Herscheleffekt bezeichnet.

<sup>3)</sup> Draper, Phil. Mag. 1842, 1846.

<sup>4)</sup> Beck, Jahrb. f. Photogr. 1904.

<sup>5)</sup> Saal, Die Photographie in den Tropen, 1908. Enzyklop. d. Photogr. 62.

<sup>6)</sup> Claudet, Ann. d. Chim. et de Phys. (3) 22. 1848.

daß den orangegelben Strahlen ein Fortsetzungsvermögen zukomme. Es ist zwar richtig, daß die Daguerresche Platte unter rotem Glas dunkelviolettfärbt wird, wenn man sie ein wenig vorbelichtet hat; das hat aber nichts mit der Fähigkeit zu tun, Quecksilberdampf zu kondensieren. Im Gegenteil zerstören die roten Strahlen diese Fähigkeit vollkommen.

Besonders bemerkenswert erscheint mir die Vorstellung, die sich Claudet über die Vorgänge in der lichtempfindlichen Schicht macht: „Die abwechselnde Zustandsänderung infolge von mehreren Strahlenarten scheint zu zeigen, daß keine Trennung noch Freiwerden von konstituierenden Elementen stattfindet. Wenn unter dem Einfluß von blauem Licht Jod oder Brom verdampfen würde, so könnte Rot nicht die ursprüngliche Platte wieder herstellen. Wenn es sich mit einer tieferen Schicht verbinden würde, so könnte der rote Strahl nicht aus dieser das Brom wieder herauslösen und es in die obere Schicht zurückführen. Man muß also auf eine eigene Kraft zurückkommen, zweifellos die elektrische Kraft, welche jeden Strahl begleitet, und welche unter dem Einfluß des einen positiv wirken würde, unter dem des anderen negativ, ohne die chemische Zusammensetzung zu ändern. Man begreift dann, wieso man unendlich lange die Eigenschaften der Oberfläche verändern kann, ohne eine Veränderung in der Proportion der Bestandteile oder eine chemische Zersetzung annehmen zu müssen.“

Es scheint auch mir zweifellos, daß die verschiedenen Modifikationen der phototropen Substanzen, einschließlich der Silberhalogene, sich bloß durch ihren elektrischen Zustand voneinander unterscheiden. Die Reduktion und Oxydation ist zunächst nur im elektrischen Sinn zu fassen als Abspaltung, Anlagerung oder Umlagerung von Ladungen. Wenn dann durch lange Belichtung oder durch die Entwicklung schließlich auch chemische Reduktion eintritt, so ist das sekundär.

Dies war der Stand der Kenntnisse im Jahre 1850. Und über ihn sind wir auch heute noch nicht hinausgekommen. In der Folgezeit wurde die Photographie durch die Einführung der Gelatineplatten, der Sensibilisatoren, des Entwicklungsverfahrens übermäßig kompliziert, so daß diese primären Phänomene vollkommen verdeckt wurden. Ein großer Teil der heutigen Photographen ahnt überhaupt nicht, daß es diese Umkehrerscheinungen gibt, was teilweise auch darin seinen Grund hat, daß die Dunkelkammerlampen selten nur rein rotes Licht durchlassen.

In neuerer Zeit entspann sich in den Kreisen der wissenschaftlichen Photographen eine Diskussion darüber, welcher Art das beim „Herschelleffekt“ entstehende Silberprodukt sei und wie es sich zu dem Solarisationsprodukt verhalte. Gemeinsam ist beiden, daß sie nicht entwicklungsfähig sind, aber ihr Unterschied wurde durch Schaum und Volmer<sup>1)</sup> darin erkannt, daß durch Zusatz von Oxydationsmitteln vor der Entwicklung die Solarisationsaufhellung aufgehoben wird, die Rotlichtaufhellung hingegen nicht. Demnach sei das Solarisationsprodukt eine höhere Reduktionsstufe als die normale Substanz des latenten Bildes, das Produkt der Rotlichtaufhellung hingegen sei reoxydiertes Silberhalogen. Dadurch wird also die alte Ansicht von Ritter, Draper und Claudet vollkommen bestätigt. Warum Volmer die Reoxydation nur im äußersten Rot und Ultrarot erhalten hat, das weiß ich nicht.

Villard<sup>2)</sup> hat Bromsilberplatten mit Röntgenstrahlen vorbehandelt und dann dem Tageslicht ausgesetzt, worauf er ebenfalls Aufhellung bekam. Im Spektrum zeigte sich außer der gewöhnlichen Gegenwirkung von C bis ins Ultrarot hinein noch ein Maximum der Aufhellung gerade in der Region, die sonst maximale Schwärzung erzeugt. Volmer konnte zeigen, daß die Tageslichtaufhellung durch Zusatz von Oxydationsmitteln hintertrieben wird, daß es sich also hier wiederum um Solarisation handelt. Die roten Strahlen werden im „Tageslicht“ wohl nicht stark mitgewirkt haben.

Man sieht an diesem Beispiel, wie vorsichtig man in der Beurteilung von Farbenwirkungen sein muß. Villard bekam Aufhellung im ganzen Spektrum, aber auf der positiven Seite war sie durch Oxydation, auf der negativen durch Reduktion bewirkt. Die lang- und kurzwellige Tilgung des Phosphoreszenzlichtes, auf deren Verschiedenheit Lenard bereits hinweist (s. S. 75) wird sich offenbar als etwas ähnliches entpuppen.

#### § 4. Diverses aus Chemie und Biologie.

Einige ältere Beobachtungen über Farbenantagonismus bei chemischen Reaktionen sind in Eders Handbuch der Photographie zusammengestellt, Ich möchte hier nur eine einzige Arbeit ausführlicher besprechen, bei der durch Anstellung der Versuche im

<sup>1)</sup> Volmer, Photogr. Umkehrerscheinungen. Diss. Leipzig 1910; Zeitschr. f. wiss Phot. 14. 1. 1914.

<sup>2)</sup> Villard, C. R. 128.



Thermostaten für annähernd gleiche und konstante Temperatur gesorgt war. Thomas<sup>1)</sup> exponierte — in Verfolgung der Versuche von Trautz<sup>2)</sup> — mehrere mit oxydabler Lösung und Sauerstoff gefüllte Pipetten hinter farbigen Filtern und maß die Sauerstoffabnahme. Man muß bei der Interpretation dieser Versuche zwei Klassen von Lichtwirkungen unterscheiden: diejenigen, wo das Licht bloß beschleunigt oder verzögert hat, der Endzustand aber in allen Farben und im Dunkeln der gleiche war, und die andere Klasse, wo zu einer Zeit, in der man die Reaktion wohl als beendet ansehen konnte, in der einen Farbe mehr, in der andern weniger Sauerstoff verbraucht war als im Dunkeln. Die Fälle, wo das Licht bloß beschleunigt, aber nicht gleichgewichtsverschiebend gewirkt hat, kommen für unser Problem nicht in Betracht. Nur wo der Endzustand ein anderer ist, ist eine spezifische Farbenwirkung zu konstatieren. Diese Fälle greife ich aus der Thomasschen Arbeit heraus und stelle sie hier zusammen. Die Zahlen bedeuten die Sauerstoffabnahme in mm Hg:

	Violett	Dunkel	Rot
Natriumsulfid . . . . .	162	229	302
Natriumsulfid . . . . .	256	292	312
Kupferchlorür in HCl*) . . . . .	63	132	131,5
Natriumsulfid*) . . . . .	274	307	314
CuCl + NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl**) . . . . .	190	254	270
Pyrogallol in KOH . . . . .	127	126	194***)

\*) Zu Anfang verzögern sowohl Rot als Violett.

\*\*) Schon nach einer Stunde so große Differenzen. Endzustand nicht angegeben.

\*\*\*) Die Zahl 194 war schon 2 Tage vorher erreicht, als die andern noch 23 und 27 betragen. Die Endzahl ist leider nicht angegeben.

Diesen Fällen, wo die spezifische Wirkung sich so überaus stark geäußert hat, stehen zwei gegenüber, wo beide Farben im gleichen Sinne gewirkt haben.

	Violett	Dunkel	Rot
HJ . . . . .	132	110	124
Pyrogallol ohne KOH . . . . .	55	70	57,5

Der letzte Fall, in dem beide Lichtsorten die Reaktion gehemmt haben, ist besonders merkwürdig. Aber von sieben Versuchen

<sup>1)</sup> Thomas, Verzögerung und Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Licht. Diss. Freiburg 1908.

<sup>2)</sup> Trautz, Phys. Zeitschr. 7. 1906.

stehen fünf vollständig in Einklang mit der alten Lehre, wonach Rot oxydiert, Violett reduziert. Wenn bei komplizierten Reaktionen es manchmal so aussieht, als hätten die Farben ihre Rolle vertauscht, so braucht das nicht besonders wunderzunehmen. Sobald mehrere Substanzen zugegen sind, wird ja eine Reduktion des einen Stoffes immer mit einer Oxydation des andern Hand in Hand gehen, und es ist dann schwer zu entscheiden, was das Primäre ist. In der Versuchsanordnung von Trautz und Thomas hat man aber die Oxydation in voller Reinheit, und da ist es immerhin bemerkenswert, daß das violette Licht eine so auffallend hemmende Wirkung entfaltet hat. Andererseits ist bekannt, daß die Reduktion von Wasserstoffperoxyd und Hämoglobin im violetten Licht erfolgt.

Angeregt durch diese Versuche hat Wo. Ostwald<sup>1)</sup> zwei weitverbreitete tierische Fermente, die Guajak bläuende Peroxydase und die  $H_2O_2$  zersetzende Katalase in bezug auf Lichtempfindlichkeit untersucht. Die Katalase wird durch Licht zerstört, im Dunkeln gebildet, die Peroxydase verhält sich genau umgekehrt. Nun fand Ostwald an frischen Extrakten, daß der Peroxydasegehalt im Violett größer war als im weißen Licht, im Gelb kleiner als im Dunkeln, umgekehrt der Katalasegehalt im Gelb größer als im Dunkeln, im Violett kleiner als im gemischten Licht. In dasselbe Gebiet gehört die Untersuchung von Purvis und Warwick über die Sporenbildung von *Saccharomyces*, welche durch Rot beschleunigt werden soll, durch Grün und Violett verzögert und Beobachtungen von Heinricher über Keimung verschiedener Samen, welche den gleichen Antagonismus bekunden.

An Farnpflanzen hat in allerneuester Zeit Klebs<sup>2)</sup> sehr sorgfältige und umfangreiche Untersuchungen in farbigem Licht angestellt. Das Ergebnis war: die rotgelben Strahlen erregen die Keimung der Farnsporen, die blauvioletten hemmen sie, so daß in weißem Licht die Keimung geringer ist als in dem durch ein Rotfilter gegangenen. Ferner: die roten Strahlen befördern die Längsstreckung und schränken die Teilung ein, Kleine Zellen werden durch sie zu enormer Streckung auf mehr als das Hundertfache veranlaßt. Die blauvioletten Strahlen schränken das Streckungswachstum ein und befördern die Quer- und Längsteilung.

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald, *Biochem. Zeitschr.* **10**, 1908.

<sup>2)</sup> Klebs, *Heidelberger Berichte* 1917.

Klebs stellt sich vor, daß das rote Licht einen Katalysator erzeugt, der das Längenwachstum beschleunigt, während die blauvioioletten Strahlen ihn vielleicht zerstören. Wenn diese Vorstellung richtig ist, dann hätten wir es hier mit einer Analogie zu dem von Ostwald studierten Fall zu tun. Über den Zusammenhang zwischen Streckung und phototroper Krümmung wird noch in § 7 etwas zu sagen sein. Weitere Literatur der Art findet sich bei Freund, Radiotherapie, und Jesionek, Lichtbiologie.

Nur eines eigenartigen Beispiels von Farbenantagonismus möchte ich noch gedenken, dem eminente praktische Bedeutung zukommt. Es ist die Entstehung gewisser Exantheme, u. a. der Blatternarben, unter der Einwirkung kurzwelligen Lichtes und ihre Zerstörung durch Rotlicht. Die Rotlichtbehandlung der Blattern soll in China und sonstigen exotischen Ländern seit jeher angewendet werden, auch bei uns im Mittelalter üblich gewesen sein. Im Archiv in Lille befindet sich (nach Jesionek) ein Aktenstück aus dem Jahre 1509, laut welchem der damals 9 Jahre alte Karl V. an Blattern erkrankt war und mit Rotlicht behandelt wurde. Er bekam ein rotes Nachthemd, seine Bettdecke bestand aus rotem Stoff, das ganze Zimmer wurde rot verhangen. Spätere „aufgeklärte“ Zeiten mögen wohl diesen Aberglauben verlacht haben. Neuerdings hat aber Finsen das Verfahren wieder in Schwung gebracht. Er hat zunächst entdeckt, daß die Pusteln glatt verheilen, wenn man die UV-Strahlen abhält, und so wurden die Patienten in gänzlicher Dunkelheit gelassen. Um aber die psychischen Schädigungen des Dunkelaufenthaltes zu vermeiden, ließ er dann rotes Licht zu. Manche Ärzte sind immer noch der Ansicht, daß die Rotlichtbehandlung nur negativ, durch Abschirmung der kurzwelligen Strahlen so nützlich ist. Andere aber betonen, daß das rote Licht günstiger wirkt als bloßer Lichtabschluß, und jeden Zweifel darüber behebt wohl die nachfolgende Äußerung Engels<sup>1)</sup>, die als skeptischer Einwurf gemeint ist: „Die günstige Wirkung des (roten) Lichtes auf das bereits ausgebrochene Exanthem ist in Wirklichkeit unverkennbar — aber auch nur auf das an der äußeren Haut sitzende Exanthem. Auf die Effloreszenzen, welche auf den Schleimhäuten des Rachens, der Augen und der oberen Luftwege auftreten, hat es keinen Effekt.“

Zur Würdigung dieser Aussage muß betont werden, daß der

<sup>1)</sup> Engel, Therapie der Gegenwart 3. 1901.

Verfasser nicht etwa Bestrahlung der betreffenden Partien vornahm, sondern die rote Beleuchtung nur durch Fenstervorhänge erzeugte.

### § 5. Der Becquereleffekt.

Stellt man Metallelektroden, die mit Sauerstoff oder Halogenen bedeckt sind, in einen Elektrolyten und belichtet die eine, so entsteht zwischen den beiden ursprünglich gleichen Elektroden eine Potentialänderung, und wenn das Element durch ein Galvanometer geschlossen wird, zeigt dieses einen Strom an, den man als photoelektrischen oder Photostrom bezeichnet. Diese Erscheinung hat nach ihrem Entdecker den Namen Becquereleffekt erhalten.

Die erste Erkenntnis, daß auch hier der Farbenantagonismus sein Wesen treibt, verdanken wir Hankel.<sup>1)</sup> Er bemerkte zufällig, daß ein von ihm benutztes Daniellelement in der Sonne eine Abnahme der EMK. zeigte, und wurde dadurch veranlaßt, die Lichtwirkungen an den Elektroden näher zu studieren. Es ergab sich, daß der Ort der Lichtempfindlichkeit die Kupferplatte war, und daß ihr Verhalten stark von ihrem Oxydationszustand abhing. Eine frisch geputzte Kupferplatte wurde beim Zutritt des freien Sonnenlichtes stark negativ gegen eine gleiche, im Dunkeln befindliche, d. h. der Strom ging in der Flüssigkeit von der dunkeln zur belichteten Elektrode. Die Platte wurde auch hinter sämtlichen Farbgläsern negativ, aber die Wirkung war im Rot außerordentlich gering und nahm gegen das Violett hin ständig zu. Eine stark oxydierte Kupferplatte wurde im Sonnenlicht zuerst stark positiv, dann schwach negativ. Hinter blauem Glas war sie auch jetzt noch stark negativ und sogar stärker als in der freien Sonne. Im dunkeln Grün wurde die Platte zuerst schwach positiv, schlug dann ins Negative um, im Rot und Gelb trat dieser Umschlag niemals auf, der belichtete Streifen blieb dauernd positiv.

Die Hankelschen Ergebnisse wurden durch G. C. Schmidt<sup>2)</sup> vollkommen bestätigt. Bei Schmidt zeigte der Effekt folgende Abhängigkeit vom Ausgangspotential (gemessen wurde gegen eine Kalomelelektrode):

1. Potential des CuO gegen 0,01 n KOH 0,1993 Volt.

Rot: Die bestrahlte Platte wird zuerst stark positiv, sehr bald aber negativ.

<sup>1)</sup> Hankel, Wied. Ann. 1. 1877.

<sup>2)</sup> Schmidt, Wied. Ann. 67. 1899.

Gelb: Ähnliches Verhalten.

Grün: Schwach negativ.

Blau und Violett: Stark negativ.

### 2. Potential 0,1810 Volt.

Rot und Gelb: Stark positiv. Der Ausschlag nahm bald an Größe ab, jedoch ohne ins Negative überzugehen.

Grün: Kein Ausschlag.

Blau: Schwach negativ.

### 3. Potential 0,16 Volt.

Die belichtete Platte wurde stets positiv, am stärksten unter rotem Licht, am schwächsten unter Violett.

Man sieht hier deutlich, daß zwei Tendenzen miteinander ringen. Bei hohem Potential hat die Elektrode die Neigung, negativ zu werden, würde es vermutlich im Dunkeln ebenfalls werden. Rotlicht stemmt sich dieser Wirkung entgegen, Blaulicht befördert sie. Umgekehrt hat bei niedrigem Potential die Elektrode die Tendenz zur Potentialerhöhung, diese wird durch Rot begünstigt, durch Violett gehemmt. Ganz ähnliche Erfahrungen hat Luggin<sup>1)</sup> gemacht, der mit auf Platin niedergeschlagenem Silberhalogen gearbeitet hat.

Bevor ich aber auf diese Versuche eingehe, ist es notwendig, über die Art der Bezeichnung, was nämlich positiv genannt werden soll, was negativ, eine Festsetzung zu treffen. Denn die Lugginsche Bezeichnungsweise ist der von Hänkel und Schmidt festgehaltenen gerade entgegengesetzt. Um eine Wahl zwischen den beiden treffen zu können, müssen wir uns erst einmal klar machen, was denn eigentlich an der belichteten Elektrode passiert. Ich folge dabei der Darstellung Kochans<sup>2)</sup>: „Becquerel geht von der Tatsache aus, daß Platinplatten, bedeckt mit AgCl, im Licht positiv werden, und daß das AgCl im Licht in eine halogenärmere Verbindung übergeht. Es wird also von dem Chlorsilber Chlor abgegeben; dadurch nimmt das Subchlorid eine positive Ladung an, die dann durch das in dünnen Schichten leitende Subchlorid an die Platinplatte weitergegeben wird. Das Halogen muß aber wirklich abgegeben werden können, wenn eine deutliche Wirkung vorhanden sein soll. Es darf also als Unterlage für das Haloid nicht Silber vorhanden sein, da dieses sich sofort mit dem freiwerdenden

<sup>1)</sup> Luggin, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 1897.

<sup>2)</sup> Kochan, Jahrb. f. Radioaktivität, 1905.

Halogen verbindet, wodurch ein Prozeß eintritt, der dem vorigen gerade entgegengesetzt ist. . . . Kupferoxyd geht im Licht in Oxydul über. Für alle übrigen Kombinationen gilt demnach entsprechend, daß eine Potentialerhöhung, ein positiver Einfluß auftreten muß, wenn ein Reduktionsvorgang stattfindet, eine Erniedrigung bei einem Oxydationsvorgang.“

Man sieht, daß bei dieser Schreibweise das Gesetz des Farbenantagonismus: „Blau negativiert, Rot positiviert“ verdeckt würde. Denn wenn Blau Reduktion bewirkt, so äußert sich dies an der Elektrode als Potentialerhöhung. Darum ist es praktischer, nicht die sekundären Vorgänge an der Elektrode der Bezeichnung zugrunde zu legen, sondern die primären, die sich an der lichtempfindlichen Schicht abspielen. Es soll also wie bisher der Reduktionsvorgang stets als negativer Vorgang bezeichnet werden, der Oxydationsvorgang als positiver. Diese Bezeichnungsweise deckt sich mit der von Hankel gebrauchten, denn Hankel sagt ausdrücklich: die Platte wurde negativ, d. h. der Strom ging in der Flüssigkeit von der dunklen zur belichteten Elektrode. Nach der heutigen Terminologie, bei der die Stromrichtung außerhalb des Elements, also abermals ein sekundärer Vorgang als maßgebend angesehen wird, ist die Kathode der positive Pol, und danach hätte Hankel sagen müssen, die Platte wird positiv. Ich will aber, wie gesagt, bei der Hankelschen Bezeichnungsweise stehen bleiben. Auch Schmidt schließt sich ihr noch an. Die Lugginschen Resultate hingegen werde ich später umzukehren haben. Bei Luggin hatte der Photostrom anfangs eine Richtung, die auf Potentialerhöhung der belichteten Elektrode deutete. Diesen Strom nennt Luggin den normalen. Nach längerer Belichtung aber, besonders wenn er schon vor dem Versuch durch eine äußere EMK. die Elektrode auf ein hohes Potential gebracht hatte, kehrte sich die Stromrichtung um. Diesen umgekehrten Strom nennt Luggin, dem es überhaupt darum zu tun ist, die Analogie zwischen photoelektrischen und photographischen Prozessen recht augenfällig hervorzuheben, den Solarisationsstrom. Bei Verwendung von Lichtfiltern ergab sich nun folgendes: „Kurze Belichtungszeiten vorausgesetzt, haben die Kurven für blaues und gelbes Licht einen ganz ähnlichen Verlauf. Nach längerer Belichtung aber zeigt eine AgCl-Elektrode im gelben Licht ungleich größere Neigung zu solarisieren als im blauen. So kann es kommen, daß man im gelben Licht negative Ströme wahrnimmt, während im blauen Licht der ursprüngliche normale

Photostrom noch lange Zeit wenig verändert fortbesteht.“ Diese negativen Ströme sind nach obiger Festsetzung als positive Ströme zu bezeichnen. Sie entsprechen der Oxydation des Silbersalzes, die negativen seiner Reduktion. Da im blauen Licht Chlorsilber reduziert wird, im gelben reoxydiert, so ist die von Luggin gefundene Beziehung zwischen Farbe und Stromrichtung von vornherein zu erwarten. Vollkommen im Einklang mit dieser Deutung steht Sichlings<sup>1)</sup> Angabe: Die positivierende (Sichling sagt negativierende) Wirkung des roten Lichtes ist bei den Präparaten mit 7,7% Silber stärker als bei den 1%igen. Das deutet an, daß die positivierende Wirkung eine Funktion des Ag-Gehaltes ist, wie die negativierende (im Blauviolett eintretende) eine Funktion des AgCl-Gehaltes.“ Sichling hat übrigens die Zeichenumkehr nur im Rot, nicht im Gelb erhalten. Das Gelbfilter ließ allerdings Strahlen bis zu 454 durch. Offenbar hat die Wirkung dieser kurzwelligeren Strahlen die der eigentlich gelben überwogen.

Auch Goldmann<sup>2)</sup> erwähnt, daß bei den von ihm benutzten Rhodaminzellen „ähnlich wie bei Luggin die spektrale Empfindlichkeit der Zelle in bezug auf die Solarisationsströme eine andere war, als für die normalen“, glaubt aber, „von der genauen Beschreibung der Versuche absehen zu dürfen“.

Kompliziert sind die an Jodsilbermembranen (ohne Platinunterlage) gemachten Beobachtungen Scholls.<sup>3)</sup> Man muß hier zweierlei Effekte unterscheiden, einen, dessen Sinn nicht von der Wellenlänge abhängig gewesen zu sein scheint, und einen anderen, der den üblichen Antagonismus zeigt. Der erste Effekt war eine Potentialerhöhung, die bei kurzdauernder Bestrahlung (zwanzig Sekunden) in allen Farben eintrat, zunächst im Violett am stärksten, im Rot nur minimal. Hatte man aber erst einmal violettes Licht auf die Membran einwirken lassen, so stieg die Empfindlichkeit für Rot, d. h. der Lichteffect im Rot wurde stärker, verlief aber im selben Sinn wie im Violett. Allerdings klagt Scholl, es könne unter Umständen, besonders bei roter Bestrahlung, der umgekehrte Sinn der Potentialänderung eintreten, leider fand er aber ein Mittel, um die „unliebsame Erscheinung“ zu vermeiden. Nicht vermeiden konnte

<sup>1)</sup> Sichling, Zeitschr. f. phys. Chem. 77. 1911.

<sup>2)</sup> Goldmann, Lichtelektr. Untersuchungen an Farbstoffzellen. Dissertation. Leipzig 1908. Ann. d. Phys. 27. 522. 1908.

<sup>3)</sup> Scholl, Photoelektr. Erscheinungen im feuchten Jodsilber. Leipziger Habilitationsschrift 1905. Ann. d. Phys. 16. 1905.

er es aber, daß die im Violett erlangte Rotempfindlichkeit der Membran durch rote Bestrahlung wieder zurückging. Dabei hat man es aber offenbar mit keiner neuen Erscheinung zu tun. Daß im Violett das Silbersalz modifiziert, im Rot der ursprüngliche Stoff wieder zurückgebildet wird, daß durch violette Bestrahlung die Absorption für Rot erhöht wird, durch rote Bestrahlung herabgesetzt, das sind Erscheinungen, die uns schon vom § 2 und 3 her wohlbekannt sind und sich schon bei den Versuchen von Sichling und Luggin in anderer Weise äußerten.

Bose und Kochan<sup>1)</sup> entdeckten, — wie Hankel zufällig — die Schwankungen der elektromotorischen Kraft einer Groveschen Gaskette, die vom Lichte getroffen wurde. In den hellen Tagesstunden sank die EK., in der Nacht stieg sie wieder an. Sie untersuchten dann systematisch den Einfluß farbiger Belichtung auf Goldelektroden. Nach ihrer Angabe sei nur die mit Sauerstoff beladene Elektrode lichtempfindlich gewesen, die mit Wasserstoff beladene nicht. Das Resultat der Bestrahlung durch Flüssigkeitsfilter war dies: Violette Licht trieb die EMK stark herunter, im roten Licht stieg sie wieder an und zwar bedeutend rascher als im Dunkeln. Grün und Gelb hatten überhaupt keinen Einfluß. Röntgenstrahlen wirkten wie Violett. Da die Anode bestrahlt wurde, ist Erhöhung der elektromotorischen Kraft gleichbedeutend mit Erhöhung des Potentials der lichtempfindlichen Elektrode. Somit ist es in Übereinstimmung mit den Schmidt-Hankelschen Versuchen, wenn im Rot Erhöhung, im Violett Sinken der EMK beobachtet wurde. Kochan<sup>2)</sup> hat diese Versuche fortgesetzt und auch die Rolle der Erwärmung ein wenig studiert. Erwärmung treibt das Potential hinauf. Kochan ist aber der Ansicht, daß das nicht in allen Fällen als Erklärung für die Rotwirkung herangezogen werden kann. „Beim Element I ist das ausgeschlossen, da sich ja das Element im Wasserbad befand, also eine einseitige Erwärmung der Anode weder so momentan eintreten konnte wie es gemäß dem unmittelbar mit der Belichtung einsetzenden Ansteigen der EMK. sein müßte, noch einen irgendwie größeren Betrag erreichen könnte.“ Ich weiß nicht, ob man sich dieser Ansicht anschließen darf. Es scheint mir doch wohl möglich, daß die Elektrode selbst eine ganz andere Temperatur besitzt, als das umgebende Wasserbad.

<sup>1)</sup> Bose und Kochan, Zeitschr. f. phys. Chemie. 38. 1901.

<sup>2)</sup> Kochan, Dissertation. Breslau 1902.



### § 6. Aktionsströme, galvanische Gesichtsempfindungen, Komplementärfarben.

Auch den tierischen Schapparat kann man als eine Becquerelzelle auffassen. Der unverletzte Augapfel und auch die isolierte Netzhaut sind dauernd Sitz einer elektromotorischen Kraft. Legt man beispielsweise an die Kornea und an den hinteren Augenpol unpolarisierbare Elektroden an und verbindet sie durch ein Galvanometer, so zeigt dieses einen Strom an, der im Auge (auch in der isolierten Netzhaut) von hinten nach vorn verläuft. Dieser „Dunkel- oder Ruhestrom“ wird verändert, bald verstärkt, bald geschwächt, wenn man Licht auf das Auge fallen läßt. Und zwar werden, wie Kohlrausch und Brossa<sup>1)</sup> entdeckten, genau wie an Sauerstoff- oder Halogenelektroden entgegengesetzte Potentialänderungen bei Belichtung hinter roten und blauen Filtern erzielt. Die genannten Autoren experimentierten an Tagvögeln, und das sind hervorragend geeignete Objekte, um markante Farbenreaktionen nachzuweisen, weil ihre Netzhaut die nach den heutigen Kenntnissen allein farbenempfindlichen Elemente, die Zapfen, in großer Menge enthält. Das Ergebnis der Versuche war: Rot verstärkt den Ruhestrom, Blau schwächt ihn. Würde man Blau und Rot gleichzeitig einwirken lassen, so würden sich die Wirkungen nicht aufheben, weil die Latenzzeit und die Art des Anstieges für beide Farben eine andere ist. Dementsprechend bekommt man bei Belichtung mit Weiß (und merkwürdigerweise auch mit Gelb-Grün) komplizierte Aktionsstromkurven mit allerlei Zacken, die eine Superposition der mit lang- und kurzwelligen Lichtern erhaltenen Kurven darstellt.

Es ist interessant, daß das Gegenstück zur Erzeugung elektrischer Ströme durch Farben, nämlich die Erzeugung von Farben durch elektrische Ströme, schon weit über 100 Jahre bekannt ist. Wiederum muß ich — zum drittenmal — auf Ritter<sup>2)</sup> als den Entdecker dieses merkwürdigen Phänomens der „galvanischen Gesichtsempfindungen“ zurückgreifen. Ritter machte systematische Versuche über die Wirkung des galvanischen Stromes auf die menschlichen Sinne und fand „bei Schließung eines Stromkreises, in welchem sich das Auge am Zinkpol der Kette oder Säule befand, Vermehrung des im Auge schon von Natur beständig vorhandenen

<sup>1)</sup> Kohlrausch und Brossa, Arch. f. Physiologie 1914.

<sup>2)</sup> Ritter, Beitr. z. Erk. d. Galv. Gilberts Ann. 7.

Lichtes und blaue Farbe dieses Lichtes; bei der Trennung des Kreises Verminderung des Lichtes unter den gewöhnlichen Grad seiner Gegenwart im Auge und Wechsel der blauen Farbe in die rötliche oder rote. Befand sich das Auge am Silberpol, so trat der negative Lichtzustand und die rote Farbe bei der Schließung ein, dauerte während derselben und ging mit der Trennung in den positiven Zustand und die blaue Farbe über. Das Auge am Zinkpol sieht die Gegenstände undeutlicher, verwischter und dabei kleiner, am Silberpol bestimmter, in schärferen Umrissen und dabei größer.“

In dem Atlas der Krankheiten des menschlichen Auges von Ruete ist die Erscheinung abgebildet. Ruete fand, daß Fovea und Peripherie stets gegenfarbig erscheinen.

Diese Versuche sind unzähligemal nachgemacht worden. Auch ich habe sie im Leipziger physiologischen Institut selbst wiederholt und mich davon überzeugt, daß die subjektiven Farben überaus deutlich sind, so daß ich niemals im Zweifel über die Stromrichtung sein konnte. Am häufigsten sah ich Grüngelb und ein sehr leuchtendes Violett. Ein richtiges Rot bekam ich nie zu sehen.

Die andere Art der Äußerung des Farbenantagonismus im Auge, die Existenz von komplementären Farbenpaaren, ist allgemein bekannt. Mischt man zwei Farben, die auf verschiedenen Seiten des Spektrums liegen, so heben sich ihre Wirkungen teilweise auf, so daß weißliche Töne resultieren. Wenn man Wellenlänge und Intensitätsverhältnis richtig wählt, so kann die Summe beider Farbenwirkungen sogar Null werden, das heißt, man sieht überhaupt keine Farben, sondern reines Weiß. Die Wellenlängenspaare, die sich in dieser Weise neutralisieren, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Helmholtz		Kries		Frey		Dittler u. Satake	
656,2	492,1	656,2	492,4	656,2	485,2	665,0	483,5
607,7	489,7	626,0	492,2	626,0	484,6	656,2	481/2
585,3	485,4	612,3	489,6	612,3	483,6	640,0	482,0
573,9	482,1	599,5	487,8	599,5	481,8	625,0	481/2
567,1	464,5	587,6	484,7	587,6	478,9	610,0	480/1
564,4	461,8	579,7	478,7	586,7	478,7	599,5	479,2
563,6	433,0	577,0	473,9	577,7	473,9	588,9	478/9
		575,5	469,3	572,8	469,3	579,7	474/5
		572,9	464,8	570,7	464,8	573,0	470,0
		571,1	460,4	569,0	460,4	571,0	467/8
		571,0	452,1	568,1	452,1	566,3	463/4
		570,4	440,4	566,3	440,4		
		570,1	429,5	566,4	429,5		

König		Dieterici		Angier		Trendelenburg	
675,0	496,5	670,0	494,3	669,3	490,9	669,4	491,2
663,0	495,7	660,0	494,0	654,6	489,0	654,9	490,5
650,0	496,7	650,0	494,3	641,2	490,2	641,3	490,4
638,0	495,9	635,0	494,0	628,1	487,9	628,4	489,2
615,3	496,0	626,0	493,1	616,2	487,4	616,2	487,9
582,6	483,6	610,0	492,2	604,8	487,0	604,8	487,3
578,0	476,6	588,0	485,9	593,8	484,7	593,9	485,7
576,0	467,0	585,7	485,7	583,3	480,6	583,5	482,8
574,5	455,0	578,0	476,6	572,9	473,3	572,4	469,1
573,0	450,0	575,6	470,0				
		571,5	455,0				
		571,3	448,0				
		571,4	442				

Es fällt auf, daß die verschiedenen Beobachtungen so überaus stark voneinander abweichen. Teilweise wird das durch Absorption in den Augenmedien, besonders im gelben Fleck, erklärt, teilweise ist es aber auch auf die Verschiedenheit des Vergleichslichts zu schieben, das man als weiß bezeichnet.

Diese Wellenlängenpaare können bis jetzt noch nicht identifiziert werden mit denjenigen, die im physiologischen Becquereffekt antagonistische Wirkungen geben, doch ist ja auch über diesen Effekt erst ein einziger Versuch gemacht! Immerhin geht aus den referierten Versuchen über Aktionsströme und galvanische Gesichtsempfindungen hervor, daß das Farbsehen eng verknüpft ist mit dem Entstehen elektromotorischer Kräfte in der Netzhaut.

Es soll bei späterer Gelegenheit gezeigt werden, wie viele von den Tatsachen des Farbsehens und besonders der Farbmischung man mühelos erklären kann, wenn man den Sehstoffen des Auges die Eigenschaften phototroper Substanzen zuschreibt, und wenn man ferner annimmt, daß auch bei den phototropen Substanzen die Wirkung des Lichtes bloß in einer elektrischen Veränderung der Oberflächenschicht besteht.

### § 7. Der Phototropismus bei Tieren und Pflanzen.

Zum Schluß sei über ein paar antagonistische Bewegungsreaktionen von Tieren und Pflanzen berichtet. Wenn man weiß, daß das Licht in den farbenperzipierenden Organen elektromotorische Kräfte erzeugt, dann mag man sich weiter die Vorstellung bilden, daß entgegengesetzte elektromotorische Kräfte auch entgegengesetzte Bewegungsreaktionen auslösen, und so wären die folgenden Fälle von Farbenantagonismus logisch den bisherigen anzugliedern. Bei-

spielsweise gibt es gewisse kleine Krebschen, Daphnien (auch Wasserflöhe genannt), die ein einziges auf einem Stiel sitzendes und leicht drehbares Auge besitzen. Dieses Auge dreht sich dem roten Licht zu, von dem blauen weg. Es ist in diesem Zusammenhang sehr interessant, daß Kries ebenfalls das Rot als eine „den (menschlichen) Blick anlockende Farbe“ bezeichnet.

Da die Stellung des ganzen Daphnienkörpers durch die Stellung des Auges bedingt sein soll, so ist es schließlich nicht allzu kühn, wenn man auch noch die Schwimmbewegungen dieser Tierchen mit der Augenstellung und letzten Endes mit den Netzhautströmen sich kausal verkettet denkt. Nach Frisch und Kupelwieser<sup>1)</sup> benehmen sich die Daphnien dem Licht gegenüber folgendermaßen: Sind sie an ein farbloses Licht mittlerer Helligkeit adaptiert, so werden sie bei Steigerung der Lichtintensität negativ phototaktisch, das heißt sie entfernen sich von der Lichtquelle. Bei Herabsetzen der Intensität bewegen sie sich auf die Lichtquelle zu. Schaltet man ein blaues Glas vor, so müßten die Tiere wegen der geringeren Intensität positiv phototaktisch werden, sie werden aber negativ. Läßt man nun wieder die Daphnien an das farblose Licht adaptieren und zündet dann eine zweite Lampe mit vorgeschalteter Kaliumbichromatlösung an, so daß die Intensität offenbar erhöht wird und die Tiere eigentlich vom Licht wegeilen sollten, so wandern sie trotzdem auf die Lichtquelle zu. Man hat es also hier zweifellos mit spezifischen Farbenreaktionen zu tun. Spektralversuche haben gelehrt: „Die langwellige Hälfte des Spektrums, das Rot, Gelb und Grün bis etwa zur Linie  $\beta$  zieht die Daphnien an, die kurzwellige Hälfte, das Blaugrün, Blau und Violett stößt sie ab.“

Diese Resultate wurden von Hess<sup>2)</sup> bestritten, von Ewald<sup>3)</sup> bestätigt und in wesentlichen Punkten erweitert und vertieft.

Die Lichtreaktionen der Daphnien sollen nach Angabe sämtlicher Beobachter so überaus exakt vor sich gehen, daß diese Tierchen vielleicht noch eine besondere Bedeutung für die Physik erhalten könnten. Läßt man zwei Strahlenbündel auf ein Gefäß mit Daphnien fallen und verändert die Intensität des einen in meßbarer Weise, so „liegt der Ansammlungspunkt auf der Resultante des durch die beiden Strahlenbündel gebildeten Kräftepaars“.

<sup>1)</sup> Frisch und Kupelwieser, Biol. Zentralbl. 33. 1913.

<sup>2)</sup> Hess, Arch. f. vergl. Ophthalmol. 4. 1914.

<sup>3)</sup> Ewald, Zeitschr. f. Sinnesphysiologie 48. 1913/14.

Da man bisher beim Photometrieren auf das menschliche Auge angewiesen ist, dieses aber sehr leicht ermüdet, so wäre ein Versuch mit diesem lebendigen Photometer vielleicht der Mühe wert. Der Apparat wäre jedenfalls billig (näheres darüber bei Ewald).

An den in der Einleitung erwähnten Oszillarien, die nebst vielen interessanten Eigentümlichkeiten auch die Fähigkeit der Eigenbewegung haben, hat Pieper<sup>1)</sup> den Farbenantagonismus aufgefunden.

Die Zahlen der folgenden Tabelle wurden im diffusen Tageslicht hinter Farbfiltern erhalten. Sie geben die nach 24 Stunden erreichte äußerste Entfernung vom Impffleck nach beiden Seiten an:

	+	-
Rot	51	2
Gelb	45	6
Grün	29	18
Blau	13	30

Man erkennt also deutlich, wie die Algen im Rot zum Licht hinstreben, im Blau von ihm fort. Das Blaufilter soll weniger als ein Achtzehntel der Intensität durchgelassen haben, so daß die negative Reaktion unmöglich auf höhere Lichtintensität zu schieben ist, sondern eine spezifische Farbwirkung bedeutet. Im roten Licht wurde auch bei größter Intensität niemals negative Reaktion erzielt.

Über den Phototropismus höherer Pflanzen wird gewöhnlich nur berichtet, daß die kurzwelligen Strahlen Krümmung zum Licht hin bewirken, rote hingegen gänzlich ohne Einfluß sind. Nur Martius<sup>2)</sup> bezeichnet es einmal als besonders auffallend, „daß alle Keimpflanzen sich unter dem Rot nach der dunkleren Seite abzuwenden trachteten“. Durch diese Notiz ermutigt, stellte ich zwei Kleepflänzchen hinter blauem und rotem Glas ans Fenster. Am ersten Tage wuchs die „rote Pflanze“ geradeaus in die Höhe, die blaue krümmte sich sofort nach vorn. Am zweiten Tag krümmten sich die Stengel im Rot ebenfalls nach vorn, so daß ich schon die Hoffnung aufgab, hier etwas von Farbenantagonismus zu finden. Am dritten Tage aber war der Unterschied zwischen den beiden Pflanzen eklatant. Im Blau wuchsen sämtliche Stiele geradeaus in den Himmel hinein, im Rot bogen sie sich nach

<sup>1)</sup> Pieper, Die Phototaxis der Oszillarien. Diss. Berlin 1910.

<sup>2)</sup> Martius, Botan. Ztg. 1854.

unten zurück. Wenn man sich daran erinnert, daß Rot das Längenwachstum befördert, Blau es hemmt (§ 4), so versteht man ohne weiteres, daß in dem einen Fall vorne, in dem anderen rückwärts eine Konvexität eintreten muß. Klebs erklärt das Fehlen einer phototropen Krümmung im Rot dadurch, daß die roten Strahlen schwach absorbiert werden und darum auf beiden Seiten gleich stark wirken. Das mag stimmen, wenn man, wie es gewöhnlich geschieht, mit farblosen Keimlingen arbeitet. Meine Pflanze aber hatte grüne Stengel und war darum für Rot empfänglich.

Schlußbemerkung. Wer das bisher zusammengestellte Material verfolgt hat, wird wohl schon den Eindruck gewonnen haben, daß es sich hier nicht um eine zufällig infolge irgendeiner „sekundären“ Wirkung da und dort auftretende Erscheinung handelt, sondern um ein Grundphänomen der Optik. Er wird sich aber dann mit Recht fragen: Warum sind die aufgezählten Fälle nicht noch zahlreicher? Warum begegnet einem der Farbenantagonismus nicht auf Schritt und Tritt? Darauf möchte ich zunächst antworten: Wahrscheinlich sind die tatsächlich beobachteten Fälle wirklich viel zahlreicher als sie mir zur Verfügung standen. Wahrscheinlich finden sich in der Literatur versteckt noch sehr viele ähnliche Angaben. Ist es doch immer nur ein Zufall gewesen, wenn ich einen neuen Fall entdeckte! Wer würde etwa in einer Arbeit „Über druckzerstörte Phosphore“ oder „Über die elektromotorische Kraft der elementaren Gase“ Beobachtungen über Farbenantagonismus vermuten!

Zum zweiten ist aber zu bedenken, daß nach übereinstimmender Angabe sämtlicher Autoren die roten Strahlen immer bedeutend längere Zeit brauchen, um zu wirken, als die violetten. Auch sind sie in unseren Breiten offenbar im Sonnenlicht nicht in genügender Menge vorhanden. Das erklärt schon, warum ihre Wirkung leicht der Aufmerksamkeit entgehen kann. Ferner ist ja ihr Effekt immer gleichsinnig mit dem der Dunkelheit, nur stärker, das erschwert abermals ihr Erkennen.

Schließlich aber gibt es tatsächlich eine Sorte Lichtwirkungen, die nicht spezifisch sind. Ich möchte sie als rein mechanische oder energetische Wirkungen bezeichnen und meine damit, daß sie auch dann eintreten würden, wenn es gelänge, eine Handvoll Sand so tief in die Materie hineinzuschleudern, wie das Licht in sie eindringt. Es kommt hier bloß auf die übertragene kinetische Energie an, und daher können diese Art Prozesse immer nur im gleichen Sinn verlaufen. Die katalytischen Lichtreaktionen gehören in diese

Kategorie, erschöpfen sie aber nicht. Die Elektronenauslösung durch Licht gehört offenbar ebenfalls dazu.<sup>1)</sup> Diesen rein mechanischen Wirkungen superponieren sich die spezifischen, dadurch ausgezeichnet, daß lang- und kurzwelliges Licht im entgegengesetzten Sinn einwirkt. Wie eine solche doppelte Wirkung zustande kommen kann, das wird erst im zweiten Teil verständlich werden, aber was gemeint ist, wird klar, wenn man sich daran erinnert, daß ja auch Kathoden- und Kanalstrahlen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen sich in vielen Fällen gleich verhalten; überall dort, wo sie nicht durch ihre elektrische Ladung, sondern nur durch ihre kinetische Energie wirken.

## II. Teil.

### Die Raumladungen in der geschichteten positiven Säule.

Bisher hat es sich in allen zitierten Beispielen nur darum gehandelt, daß Licht von Materie absorbiert wird und in ihr irgendwelche Veränderungen hervorruft. In solchen Fällen kann man immer den Antagonismus in die Materie verlegen. Man kann sich etwa vorstellen, daß das kurzwellige Licht die Metallatome, das langwellige den Sauerstoff und die Halogene irgendwie „aktiviert“, und man kann das auf Differenzen in den Eigenschwingungen zurückführen. Wenn auch dieses „Aktivieren“ etwas durchaus Mystisches und Unvorstellbares ist, und wenn auch die Differenzen in den Schwingungszahlen zwischen Gelb und Blau viel zu klein sind, um einen solchen Gegensatz plausibel zu machen, — so ist es doch die einzige Erklärung, die vorläufig denkbar scheint, solange man den Lichtstrahlen keine andere Eigenschaft zubilligt als die, eine bestimmte Schwingungszahl zu haben.

Mir selbst hatte sich, seit ich überhaupt angefangen habe, mich mit den optischen Erscheinungen zu befassen, gewissermaßen zwangsmäßig die Vorstellung aufgedrängt, daß das Licht etwas Materielles, Atomistisches sein müsse, der Urstoff, in den die Materie sich auflöst, wenn sie durch Temperaturerhöhung oder durch mechanische Einwirkung (Reibung, Zusammenstöße von Molekülen usw.) zum Zerstäuben gebracht wird.

<sup>1)</sup> Über die Frage, ob nicht doch auch bei der Lichtelektrizität Rotlicht unter gewissen Umständen gegenwirken kann; siehe S. 79.

Gewöhnlich vermeint man, die Emissionstheorie des Lichts sei dadurch „endgültig widerlegt“, daß ihr nach die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im optisch dichteren Medium; das heißt in dem Medium, wo die Brechung zum Lot erfolgt, größer sein müßte als im dünneren Medium, während das Experiment das Gegenteil zeigt.

Diese Argumentation ist aber irreführend. Nicht die Emissionstheorie selbst muß dieses Befundes halber fallen gelassen werden, sondern nur die von Newton gemachte Zusatzhypothese, daß das Medium eine anziehende Kraft auf das Licht ausübe. Um sich die Brechung rein mechanisch zu erklären, denke man an das oft gebrauchte Bild von den Soldaten, die in Reih und Glied marschieren und deren einer Teil in ein Stoppelfeld gerät. Dieser Teil kommt nun langsamer vom Fleck, und damit die Front gewahrt bleibt, müssen die äußeren Glieder um so rascher gehen und eine Schwenkung ausführen. Würde die Kolonne nicht aus Soldaten, sondern aus freien Arbeitern bestehen, so wäre diese Schwenkung nicht nötig. Die Folge der verschiedenen „Fortpflanzungsgeschwindigkeit“ würde dann nur die sein, daß bisherige Nachbarn auseinandergerissen und die Reihen gestört werden. Um die Tatsache der Brechung zu verstehen, muß man also nur die Annahme machen, daß die einzelnen Lichtstrahlen nicht unabhängig voneinander sind, — eine, wie mir scheint, durchaus plausible Annahme. An diesem einfachen Beispiel wollte ich nur zeigen, daß man in der Widerlegung der Emissionshypothese recht einseitig vorgeht, im übrigen will und kann ich mich gegenwärtig auf eine theoretische Diskussion des ganzen Problems nicht einlassen, es handelt sich vielmehr augenblicklich nur darum, die Vorstellung, die ich selbst mir vom Wesen des Lichts gemacht habe, kurz zu erwähnen, um den von mir angestellten Versuch, sowie seinen Zusammenhang mit den im ersten Teil dieser Abhandlung referierten Tatsachen verständlich zu machen.

Diese Tatsachen nämlich führten mich zu folgender Ausgestaltung der Emissionshypothese: das Licht besteht nicht aus gewöhnlicher Materie, sondern aus elektrischen Ladungen, und zwar das „positive“ Licht, das oxydierende, aus positiven Ladungen, die blauen reduzierenden Strahlen dagegen aus negativen Ladungen. Die Ladung der Lichtteilchen ist jedenfalls außerordentlich klein, und da außerdem ihre Geschwindigkeit sehr groß ist, so ist es bisher nicht gelungen, eine elektrische oder magnetische Ablenkung der Lichtstrahlen außerhalb der Materie zu erzielen. Die Kraft-



felder innerhalb der Körper scheinen allerdings dazu auszureichen. Daß umgekehrt das Licht auf kleinste materielle Teilchen anziehend wirken kann, glaubt Ehrenhaft beobachtet zu haben. Auch Raikows<sup>1)</sup> Heliotropismus sublimierender Substanzen möchte vielleicht in diesem Sinn zu deuten sein.<sup>2)</sup>

Um diese Vorstellung zu prüfen, hat es sich zunächst darum gehandelt, Verhältnisse aufzusuchen, in denen die Resonanzhypothese zur Erklärung einer eventuell aufgefundenen Polarität nicht herangezogen werden kann. Als das Gebiet, wo ich am ehesten hoffen konnte, den Zusammenhang zwischen Farbe und Elektrizität aufzudecken, erschien mir die Entladung in verdünnten Gasen. Hier hat man überaus ausgeprägte Farbenerscheinungen, und schon auf den ersten Blick findet man die Vermutung bestätigt, daß eine enge Beziehung besteht zwischen rotem Licht und positiven Ladungen einerseits, blauem Licht und negativen Ladungen andererseits. Leuchten nicht stets die negativen (Kathoden-) Strahlen blauviolett, die positiven (Anoden- und Kanal-) Strahlen gelblichrot? Und ist nicht die Kathode fast stets von einem blauen Lichtfleck umgeben, die Anode von einem roten? Auch die Meteorologen wissen es, daß die Erde Anode ist, wenn die Blitze rot sind, Kathode, wenn sie blau sind, auch daß rote St. Elmsfeuer positive Elektrizität enthalten, blaue negative. Im Vakuumrohr sitzt unmittelbar an der Kathode freilich noch eine sehr schmale rötlichgelbe Schicht, die sogenannte Kanalstrahlenschicht. Von dieser weiß man aber, daß sie positive Ionen enthält. Auch von der positiven Lichtsäule, die der Anode vorgelagert ist und die in den meisten Fällen rote oder gelbe Farbe hat, ist jetzt bekannt, daß sie einen Überschuß an positiver Elektrizität enthält. Ein Fall, in dem ausnahmsweise die Umgebung der Kathode, das sogenannte negative Glimmlicht gelbrot ist, die positive Lichtsäule blau, wird weiter unten (S. 122) besprochen.

Besonders aussichtsreich erschien das Studium der geschichteten positiven Säule. Man hatte experimentell an der Kathodenseite jeder leuchtenden Schicht negative Ladungen gefunden, an der Anodenseite positive. Andererseits stieß mir öfter die Beschreibung

<sup>1)</sup> Raikow, Chemikerzeitg. 1902, 1030.

<sup>2)</sup> K. Schäum, Zeitschr. f. wiss. Phot. 1913, weist darauf hin, daß Temperaturunterschiede oder ein Einfluß des Lichts auf die Gefäßwandung an dem Phänomen schuld sein könnten.

von Doppelschichten auf, die an der Kathodenseite blau, an der Anodenseite rot erscheinen. Bestand nicht ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Befunden? Daß die Schichten Komplexe von Ladungen verschiedenen Vorzeichens vorstellen, ist ja schon durch die Tatsache sehr wahrscheinlich gemacht, daß sie überhaupt nur in Gasen auftreten, die fähig sind, zweierlei Ionen zu bilden. In den einatomigen Edelgasen ist noch niemals Schichtung beobachtet worden. Wie würden sich danach einfarbige Schichtsysteme verhalten? Würden nicht die rein roten Schichten vorzugsweise positive Ladungen enthalten, die rein blauen vorzugsweise negative<sup>1)</sup>? Das war die spezielle Frage, mit der ich an die Untersuchung heranging. Neuberts<sup>2)</sup> Beobachtung, daß das Einbringen von negativen Ionen blaue Schichtung erzeugt, erhöhte mein Zutrauen, daß die Antwort befriedigend ausfallen werde. Natürlich muß man, um zu wissen, was rot und was blau ist, mit seinen eigenen Augen sehen, nicht etwa mit dem Spektroskop. Denn monochromatisches Licht wird ja in der Entladungsröhre nicht emittiert. An jeder Stelle des Rohrs ist alles vorhanden, sowohl positive als negative Ladungen, sowohl positives als negatives Licht. Es kann sich immer nur um Überschüsse der einen oder andern Sorte handeln. Diese Überschüsse nachzuweisen, ist aber das Spektroskop der denkbar ungeeignetste Apparat, da es nicht wie das menschliche Auge die Fähigkeit besitzt, antagonistische Wellenlängen zu neutralisieren, sondern im Gegenteil weißes neutrales Licht in seine Komponenten zu spalten. Will man mit dem Spektroskop etwas anderes als qualitative Spektralanalyse treiben, so muß man die Intensitäten der einzelnen Linien aus der Schwärzung einer photographischen Platte berechnen. Aber auch dann bekommt man — ganz abgesehen von den sehr erheblichen Platten- und Photometrierfehlern — infolge der verschiedenen Empfindlichkeit der Platte für verschiedene Lichtsorten nicht das, was man eigentlich haben möchte: das Intensitätsverhältnis einer roten zu einer blauen Linie an einer bestimmten Stelle, sondern man muß, wie Vegard<sup>3)</sup> das für die Wasserstofflinien  $H_\alpha$  und  $H_\beta$  getan hat, das Doppelverhältnis bilden:

$$\frac{I(\alpha) : I(\beta) \text{ in der positiven Lichtsäule}}{I(\alpha) : I(\beta) \text{ im negativen Glimmlicht}}$$

<sup>1)</sup> Ich gebrauche absichtlich den allgemeinen Ausdruck Ladungen. Ob es sich dabei um Elektronen handelt oder geladene Atome oder Moleküle, bleibt dahingestellt.

<sup>2)</sup> Neubert, Dissertation, Leipzig 1914.

<sup>3)</sup> Vegard, Ann. d. Phys. **39**. III. 1912.

Wo allerdings die Ultralichter ins Spiel kommen, da ist der Spektrograph dem Auge überlegen.

Als Versuchsobjekt sollten, wie gesagt, die Schichten der positiven Säule dienen: die rein roten Schichtsysteme, die rein blauen und die blau-roten Doppelschichten. Die Aufgabe war, das Vorzeichen der freien Elektrizität in den verschiedenen Teilen der Schichten festzustellen. Ich dachte diese Aufgabe in der üblichen Weise, mittels einer Methode lösen zu können, die sich auf folgenden Gedankengang stützt:

Die Poissonsche Gleichung

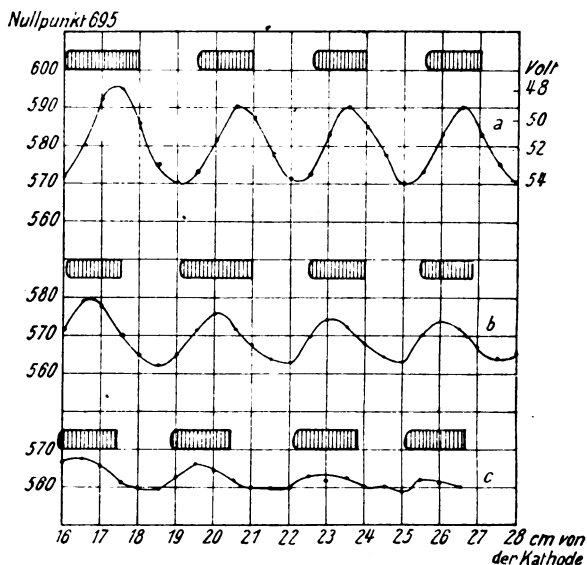
$$\frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{d^2 V}{dy^2} + \frac{d^2 V}{dz^2} = -4\pi k$$

geht für einen Zylinder, da das Potentialgefälle innerhalb eines Querschnittes konstant ist, d. h. nicht von  $y$  und  $z$  abhängt, über in

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -4\pi k. \quad (1)$$

Es genügt also, das Potential  $V$  zu messen, die Differenzen  $\frac{\Delta V}{\Delta x}$  zu bilden, diese graphisch darzustellen und die Steigung der so gewonnenen Kurve zu betrachten. Denn diese Steigung gibt ja dann direkt den zweiten Differentialquotienten nach  $x$ . Ist die Steigung an einer Stelle positiv, dann ist das Vorzeichen der elektrischen Ladung  $k$  negativ, und umgekehrt. Zur Messung des Potentials pflegt man einen Platindraht in die Entladung einzuführen, der mit einem Elektrometer in Verbindung steht, eine sogenannte Sonde. Bei meiner ersten Versuchsanordnung waren die Elektroden jede für sich mittels Zahn und Trieb verschiebbar, und ich bemühte mich, sie derart fortzubewegen, daß der Abstand zwischen ihnen konstant bliebe und die ganze Entladung gleichmäßig an der feststehenden Sonde vorbeigezogen würde. Da das aber naturgemäß nur in sehr unvollkommener Weise gelang, so erhielt ich durchaus keine vernünftigen Kurven. Trotzdem war diese Möglichkeit, die beiden Elektroden einzeln zu verschieben, von großem Nutzen. Zunächst ließ sich dadurch der Vorgang der Schichtbildung sehr gut beobachten. Wenn man nämlich die Anode zurückzieht, so löst sich das an ihr klebende Licht ab und bleibt als selbständige Schicht in dem freigewordenen Raum stehen. Schiebt man die Anode vor, so werden alle Schichten, eine nach der andern, von ihr resorbiert. Zieht man hingegen die Kathode fort, so geht die ganze positive Lichtsäule mit, und es kommen aus der Anode neue Schichten

heraus, um den freien Raum auszufüllen. Die geschichtete Säule wird dabei wie ein starrer Körper an der Sonde vorbeigezogen, so daß alle Teile nacheinander zur Messung kommen. Als ich das erstmal diese Kathodenverschiebung vornahm und dabei den Elektrometerausschlag beobachtete, fiel es mir auf, daß die Nadel periodische Bewegungen ausführte. Jedesmal, wenn eine ganze Schicht an der Sonde vorbeigezogen war, war der Ausschlag derselbe wie zu Anfang. Dazwischen stieg er an und sank wieder. Als ich die Ausschläge graphisch darstellte, ergab sich eine fast reine Sinuskurve (Kurve 1). Ich konnte bis zu 4 oder



Kurve 1.

Rote Schichten,  $H_2$  0,01 mm.

Abstand Sonde-Anode: (a) 10 mm, (b) 15 mm, (c) 20 mm.

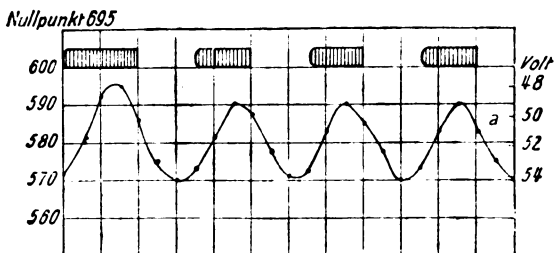
5 Schichten auf diese Weise vorbeiziehen, ohne daß das Niveau der Kurve sich merklich änderte. Die Gesamtspannung zwischen Anode und Kathode, am Brownschen Elektrometer abgelesen, stieg dabei allmählich an. Aber dieser Spannungszuwachs konnte nur zwischen Sonde und Kathode liegen, zwischen der Sonde und der geerdeten Anode blieb, wie die Kurven zeigen, die Spannung im ganzen konstant und schwankte nur um einen Mittelwert. Es war klar, daß hier eine Methode gefunden war, um die periodischen Änderungen des Schichtpotentials in der reinsten Weise zu messen.

Man sieht leicht ein, worin der Vorteil der Methode beruht: Läßt man die Sonde durch Verschieben beider Elektroden, d. h. also der totalen Entladung, das Feld von der Kathode zur Anode hin durchmessen, so bekommt man eine Kurve, die ständig mehr oder weniger steil ansteigt, und in der sich die Schichten nur als wenig merkliche Buckel abzeichnen (s. z. B. Kurve 7 oder 8). Diese Kurve entsteht durch Superposition aus zwei Komponenten. Die eine Komponente will ich als Feldpotential bezeichnen und verstehe darunter denjenigen Teil des Potentials, der durch das elektrische Feld zwischen den Elektroden allein verursacht ist, also eine Funktion der Entfernung von der Bezugs Elektrode. Diesem überlagert sich der andere Teil des Potentials, der von den Ladungen in den Schichten herrührt; ich will ihn, weil der Ausdruck Schichtpotential schon vergeben ist, das Ladungspotential nennen. Lasse ich den Abstand zwischen der Sonde und der Anode ungeändert und messe gegen die Anode, so bleibt das Feldpotential konstant und das Ladungspotential kommt allein zur Geltung. Es ist interessant, daß diese Auffassung von der Überlagerung zweier voneinander unabhängiger Teilvorgänge in der geschichteten Entladung schon von Neubert auf Grund ganz anderer Beobachtungen ausgesprochen worden ist.

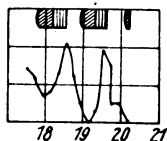
Neubert maß die Potentialdifferenz zwischen zwei Sonden, die um 15—20 Schichten voneinander entfernt standen. Dividiert man die so gefundene Potentialdifferenz durch den Abstand der Sonden, so bekommt man den mittleren Gradienten. Dieser mittlere Gradient nun erwies sich als unabhängig von der Art der Schichtung. Er nahm mit dem Druck nach einem bestimmten Gesetz zu und erlitt auch dann keinen Sprung, wenn die ungeschichtete Entladung in die geschichtete überging. Daraus schloß Neubert mit Recht, daß er mit dem Vorgang der Schichtung überhaupt gar nichts zu tun hat. Wenn ich meine Terminologie beibehalte, so wäre dieser mittlere Gradient, das ist die Änderung des Feldpotentials als Feldzuwachs zu bezeichnen, die Änderung des Ladungspotentials ebenso als Ladungszuwachs. Wie meine Kurven zeigen, ist der Ladungszuwachs für eine ganze Schicht immer Null. Und daraus erklärt es sich von selbst, daß Neubert bei seiner Integrierung über eine sehr große Zahl von Schichten überhaupt keinen Einfluß dieser Schichten zu spüren bekam.

Die mit dieser Methode gewonnenen Resultate sind in den Kurven 1 bis 6 wiedergegeben. Die drei Kurven 1, 2 und 3

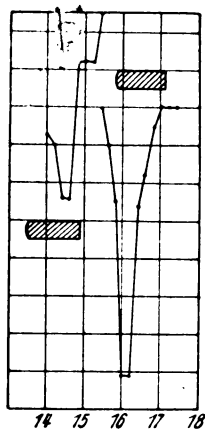
sind unter den gleichen Verhältnissen gewonnen, was die Meßanordnung angeht. Die Anode war geerdet, jede Stelle des Rohres stand also auf einem negativen Potential. Größerwerden des Ausschlags bedeutete somit Negativerwerden des Potentials. Die tiefsten



Kurve 1a.  
Rote Schichten  $H_2$  0,01 mm.  
Abstand Sonde-Anode: (a) 10 mm.



Kurve 2.  
Doppelschichten,  $H_2$  0,13 mm  
||||| rot, //// blau.

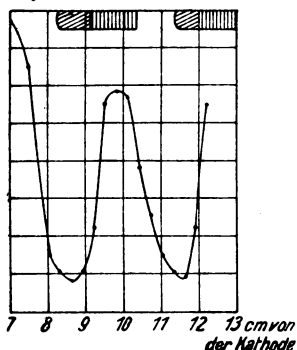


Kurve 3.  
Blaue Schichten.  
Wasserdampf.

Punkte in den Kurven entsprechen den größten Ausschlägen, also dem Minimum des Potentials. Die roten und die Doppelschichten (1) und (2) sind in Wasserstoff aufgenommen, die blauen (3) in Wasserdampf. Der Vergleich der Kurven lehrt folgendes: Das Minimum des Potentials liegt bei (1) im Dunkelraum zwischen den Schichten, bei (2) in dem kathodenwärts gelegenen blauen Schichtteil, bei (3) mitten in der leuchtenden Schicht.

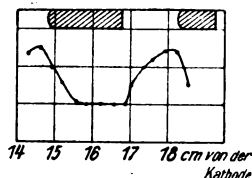
Das Maximum fällt bei (1) ungefähr mit dem Maximum der Helligkeit zusammen, bei (2) wird es in dem anodenwärts liegenden

roten Teil erreicht, bei (3) fällt es in den Dunkelraum. Also nochmals zusammengefaßt: Das Potential des Dunkelraums ist negativ gegenüber den roten Schichtteilen, positiv gegenüber den blauen. Die Doppelschichten in Kurve 2 sind etwas schmal. Kurve 4



Kurve 4.

Wasserstoff 0,023 mm, Doppelschichten  
 // // blau, ||||| rot.



Kurve 5.

Wasserdampf, blaue Schichten.

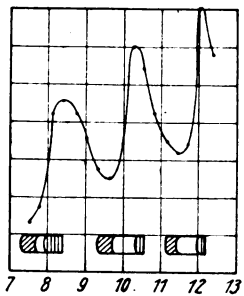
gibt ein deutlicheres Bild; nur wollte ich diese nicht zum Vergleich heranziehen, weil sie aus einer anderen Versuchsreihe stammt, ebenso wie Kurve 5, die blaue Schichten darstellt.

Die roten und die Doppelschichten gehören offenbar demselben Grundtypus an, die blauen einem gänzlich verschiedenen. Das äußert sich beispielsweise deutlich, wenn man die Erregung der Hochspannungsmaschine steigert. Die roten und Doppelschichten ziehen sich in diesem Fall gegen die Anode hin zurück, die blauen dringen im Gegenteil heraus. Das heißt die Schichtzahl wird bei Verstärkung der Erregung bei dem einen Schichttypus kleiner, bei dem andern größer. Ferner: Typus I (rote und Doppelschichten) läßt sich stets glatt mit der Kathode verschieben. Bei Typus II hingegen spürt man oft Widerstände, manchmal bleiben die Schichten eine Zeitlang stecken und springen dann plötzlich weiter, und in zwei Fällen verweigerten sie sogar der Kathode den Gehorsam vollständig und leisteten der Anode Gefolgschaft. Einmal konnte ich durch Änderung des Abstandes diese Form reproduzieren; ich habe darüber folgendes notiert:

Elektrodenabstand 14—15 cm, Schichten bläulichweiß, breit, gehen mit der Kathode,  
 Elektrodenabstand 17 cm, Schichten blau, schmal, gehen mit der Anode.

Die letzteren sind wegen fortwährenden Zitterns unmeßbar. Auch Neubert hat ja tiefgehende Unterschiede zwischen den blauen und roten Schichtsystemen erkannt, die ich aber vorläufig nicht für mein Problem zu verwerten weiß. Es handelt sich da um die Abhängigkeit der Schichtlänge und der „Schichtpotentialdifferenz“ von Rohrradius und vom Druck. Aber eine beiläufige Angabe Neuberts ist, von dem hier vertretenen Standpunkt aus gesehen, von höchster Wichtigkeit: die blauen Schichten kommen nicht aus der Anode heraus, sondern aus der Kathode. Leider bin ich auf diesen Satz in der Neubertschen Arbeit erst aufmerksam geworden, als ich meine Versuche bereits abgeschlossen hatte. Mir selbst ist etwas Derartiges nicht aufgefallen, aber die Beobachtung Neuberts ist um so wertvoller, weil sie von jemandem stammt, der kein Interesse daran hatte und gar nicht daran dachte, die blauen Schichten als Ansammlungen negativer Elektrizität zu deklarieren.

Gegen die Methode der Kathodenverschiebung könnte man folgenden Einwand erheben: In dem Maße, wie die Kathode sich entfernt, treten aus der Anode neue Schichten heraus. Und da die Potentialdifferenz zwischen Anode und Sonde gemessen wird, so wäre es denkbar, daß die periodischen Schwankungen des Potentials dem Vorgang an der Anode, nicht aber dem an der Sonde ihr Dasein verdanken. Wäre das der Fall, dann müßte die Kurve anders verlaufen, wenn man die Stellung der Anode verändert. Ja es müßte, wenn man systematisch verschiebt, auch vorkommen können, daß die Maxima und Minima ihre Lage in der Schicht vertauschen, der Dunkelraum (bei roten Schichten) positiv wird, die Schicht negativ. Daß dies aber nicht eintritt, lehrt ein Blick auf die Kurven 1 (a, b und c), die unmittelbar nacheinander in 10, 15 und 20 mm Entfernung von der Anode aufgenommen sind. Die Maxima liegen fast genau an der gleichen Stelle der Schicht und beweisen damit, daß wirklich die an der Sonde sitzenden Ladungen für ihr Potential maßgebend sind. (Über den Zusammenhang zwischen Ladung und Potential s. S. 113.) Ferner bekommt man Schwankungen, die vollkommen im gleichen Sinn verlaufen, wenn man anstatt gegen die Anode gegen die Kathode mißt (s. Kurve 6). Nur daß hier die Entfernung zwischen der Meßstelle und der Be-



Kurve 6.

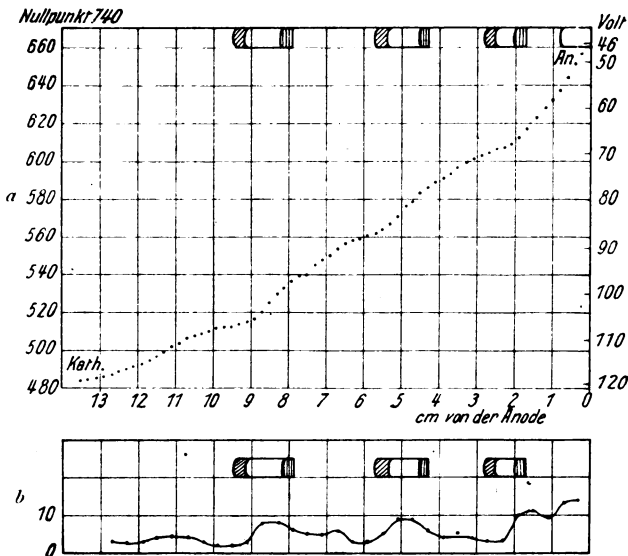
Doppelschichten in Luft, gegen die Kathode gemessen.



zugselektrode nicht konstant bleibt und darum das Niveau der Kurve allmählich steigt.

Die bisherigen Messungen waren vollkommen im Einklang mit meiner Ansicht, daß rote und blaue Schichten entgegengesetzte Ladungen enthalten. Theoretisch freilich könnte ja eine Potentialkurve von der Form der Kurve 1 auf dreierlei Weise zustande kommen:

1. Sowohl Schicht als Dunkelraum enthalten positive Ladungen, aber die Schicht in größerer Dichte.



Kurve 7.

Wasserstoff + Luft. Doppelschichten.

(a) Potential  $V$  gegen die Anode. (b)  $\frac{\Delta V}{\Delta x}$ .  $\Delta x = 4$  mm.

//// blau, ||||| rot.

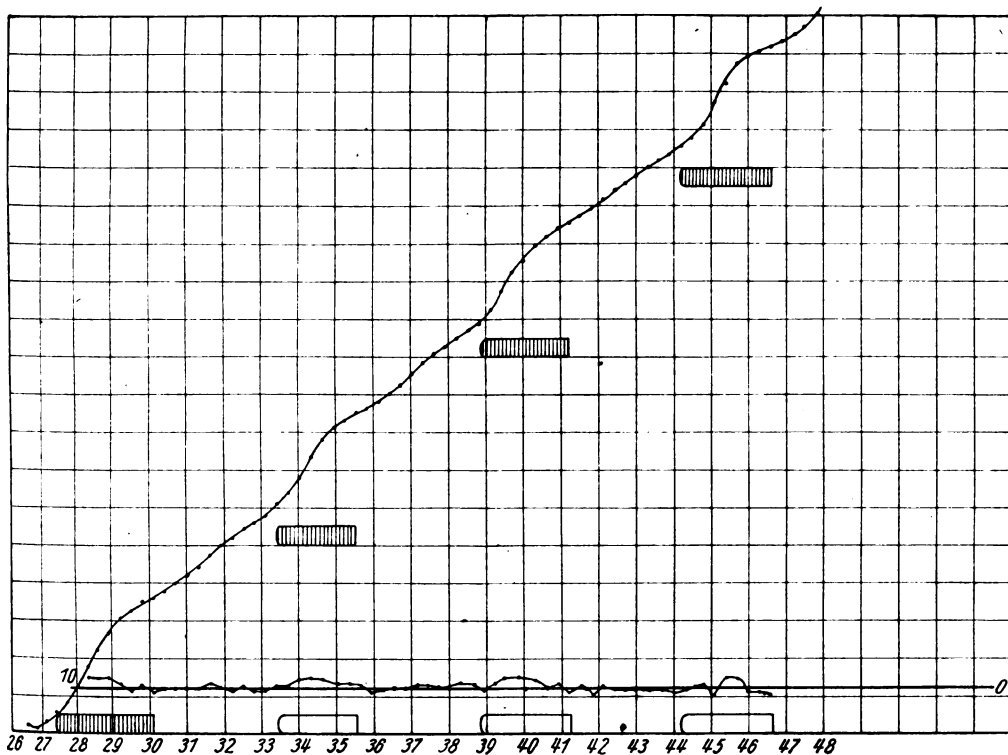
2. Die Schicht enthält positive Ladungen, der Dunkelraum negative oder gar keine. Oder

3. Sowohl Schicht als Dunkelraum enthalten negative Ladungen im Überschuß, aber der Dunkelraum in größerer Dichte.

Praktisch aber wird man die letztere Annahme als unsinnig zurückweisen können. Denn daß die leuchtende Schicht im ganzen mehr freie Ionen enthalten muß als der Dunkelraum, wird ja schon durch die Leitfähigkeitsmessungen erwiesen. Außerdem — und das erledigt auch die Annahme 1 — ist ein Gleichgewicht schwer vor-

stellbar, wenn nicht Anhäufungen positiver und solche negativer Ladungen miteinander abwechseln.<sup>1)</sup>

Immerhin ist der Schluß aus dem Potentialverlauf auf die Ladungen nur ein indirekter, und darum schien es angezeigt, das gewonnene Ergebnis mittels der sonst üblichen Methode (Bestimmung des zweiten Differentialquotienten) nachzuprüfen, die ja das Vorzeichen der Ladung direkt zu verraten verspricht.



Kurve 8.

Luft 0,025 mm. Rote Schichten.

Die ersten Messungen, die ich nach dieser Methode ausführte, sind in Kurve 7 (a, b) dargestellt. Die obere Kurve gibt den Potentialverlauf von der Kathode zur Anode hin, darunter sind die Differenzen aufgetragen, also — bei gleichem  $\Delta x$  — die Kurve für

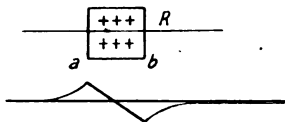
<sup>1)</sup> Entsprechend wird natürlich auch ein Wechsel zwischen positiver und negativer Lichtemission zu erwarten sein, derart, daß bei roten Systemen der Dunkelraum ultraviolett emittiert, bei blauen ultrarot.

$\frac{J}{dx}$ . Man sieht, daß die Steigung dieser Differenzenkurve an der Kathodenseite jeder Schicht positiv ist, an der Anodenseite negativ. Nach der Gleichung auf Seite 102 bedeutet das, daß auf der Kathodenseite negative Ladungen liegen, auf der Anodenseite positive. Da die Messung an blauroten Doppelschichten aufgenommen war, so stand dieses Ergebnis vollkommen in Einklang mit den bisherigen und mit meiner Erwartung, und ich maß beruhigt weiter. Die nächste Messung betraf rote Schichten in Luft — Ergebnis: eine Kurve von Typus 8. Aber da war ja wieder die positive Steigung auf der Kathodenseite, die negative auf der Anodenseite! Und die roten Schichten sollten ja keine negativen Ladungen enthalten. Jetzt wurde ich stutzig und besah mir die Methode etwas näher.

Ich begann damit, irgendeine Verteilung willkürlich anzunehmen und die Kurve für  $\frac{dV}{dx}$  nach der Zylinderformel zu berechnen. Ich dachte mir die Schichten als mit Elektrizität konstanter Dichte erfüllte Scheiben. Diese Annahme dürfte berechtigt sein, wenn man mit der Wehneltkathode bei einigermaßen hohen Stromstärken arbeitet, denn dann sind die Schichten wirklich ebene, den ganzen Querschnitt füllende Zylinderscheiben von gleichmäßiger Helligkeit; bei kleinen Stromstärken haben sie diese Form nicht, sondern sind auf der Kathodenseite stark gekrümmt. Aber es wäre kaum möglich, diese Krümmung mit in Rechnung zu ziehen. Auch eventuell vorhandene Raum- oder Flächenladungen an der Glaswand können naturgemäß nicht berücksichtigt werden, da man ja gar nichts Sicheres von ihnen weiß. Wenn man hingegen die erwähnte Vereinfachung einführt, dann ist es sehr leicht, für auf der Achse des Zylinders liegende Punkte die Größe von  $\frac{dV}{dx}$  anzugeben. Es ist (Ableitung Anhang S. 127):

$$(2) \frac{1}{2\pi k} \frac{dV}{dx} = \left[ \sqrt{(a-x)^2 + R^2} - |a-x| \right] - \left[ \sqrt{(b-x)^2 + R^2} - |b-x| \right].$$

worin  $R$  den Zylinderradius,  $x$  die Abszisse des Aufpunktes,  $a-x$  und  $b-x$  die Abstände des Aufpunktes von der vorderen und hinteren Grenzfläche des Zylinders bedeuten. Was ergibt nun diese Formel für eine Schicht, die bloß aus positiven Ladungen besteht, wenn man vor und hinter der Schicht zunächst gar keine freie Elektrizität voraussetzt? Eine Kurve von ungefähr folgender Form:



Kurve 9.

Wenn man die berechnete und hier angedeutete Kurve mittels der Gleichung (1) auf Seite 102 deutet, so findet man in der Schicht der Annahme entsprechend positive Ladungen, daneben aber noch vor und hinter der Schicht negative, also dort, wo gar keine freie Elektrizität vorausgesetzt war. Woran liegt das? Wieso ist außerhalb der Ladung der zweite Differentialquotient nicht Null? Wir wollen uns die Formel für den zweiten Differentialquotienten etwas näher besehen. Sie heißt, wenn der Aufpunkt im Innern des Zylinders liegt:

$$(3 a) \quad \frac{1}{2 \pi k} \frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{x-a}{\sqrt{(x-a)^2 + R^2}} - 1 + \frac{b-x}{\sqrt{(b-x)^2 + R^2}} - 1.$$

Innerhalb der Ladung kann der zweite Differentialquotient also verschwinden, wenn  $R$  sehr klein ist gegen  $x-a$  und  $b-x$ , das würde bedeuten in der Mitte einer sehr langen und sehr schmalen Schicht. Andernfalls wird er, wenn  $R$  groß ist gegen  $x-a$  und  $b-x$ , d. h. für sehr schmale Schichten gleich  $-4 \pi k$ . Außerhalb der Ladung heißt die Formel:

$$(3 b) \quad \frac{1}{2 \pi k} \frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{a-x}{\sqrt{(a-x)^2 + R^2}} + 1 + \frac{b-x}{\sqrt{(b-x)^2 + R^2}} - 1.$$

Dieser Ausdruck kann, da  $a-x = b-x$  ausgeschlossen ist, nur verschwinden, wenn sowohl  $a-x$  als  $b-x$  sehr groß gegen  $R$  sind oder wenn umgekehrt  $R$  so groß ist, daß beide Glieder einzeln Null werden.

In sehr großer Entfernung von der geladenen Schicht wird die erste Möglichkeit realisierbar sein. Nehmen wir aber etwa einen Punkt, der 1 cm vor dem vorderen Schichtrand liegt. Dann ist  $a-x = 1$  und wenn die Schichtbreite zu 2 cm angesetzt wird,  $b-x = 3$ . Daß gegen diese Größen der Rohrradius klein ist, ist natürlich ganz ausgeschlossen. Die gewöhnliche Voraussetzung, die die Physiker beim Gebrauch der Methode machen, ist auch nicht die, daß  $R$  klein ist, sondern die entgegengesetzte, daß  $R$  zwar nicht unendlich, aber praktisch doch sehr groß gegenüber der Schichtbreite ist. Man pflegt beispielsweise den Vergleich mit einem Kon-

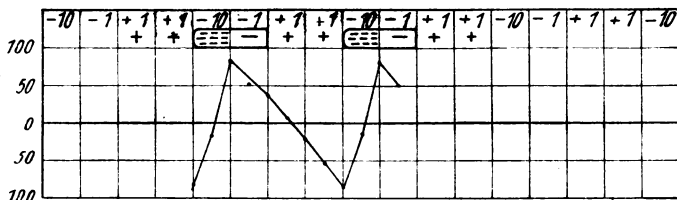
densator heranzuziehen. Stehen die Kondensatorplatten 2 mm voneinander, dann wird ein Plattendurchmesser von 10 cm schon praktisch unendlich sein. So sind aber die Verhältnisse im Entladungsrohr nicht. Die Schichten haben eine Breite von 1—2 cm, und der Rohrradius beträgt gewöhnlich 1—3 cm. Berechnet man für 2 cm Schichtbreite und 3 cm Radius den Wert des Ausdrucks (3) in 1 cm Entfernung von der Schicht, so gibt das:

$$\frac{1}{2 \pi k} \frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{-1}{\sqrt{10}} + \frac{3}{\sqrt{18}} = -0,3 + 0,7$$

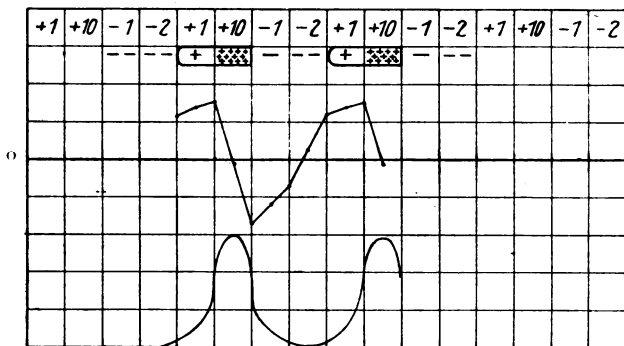
oder

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = 0,8 \pi k,$$

worin also  $k$  nicht etwa die Dichte der Elektrizität an der Stelle des Aufpunktes bedeutet, sondern die Dichte in der angrenzenden Schicht. Unmittelbar vor dieser wird der Wert des Ausdrucks natürlich noch größer. Aber auch Schichten, die 20 oder 30 cm entfernt liegen, müssen auf den Verlauf des Differentialquotienten



Kurve 10.



Kurve 11.

Einfluß haben. Nun habe ich bei der ersten Rechnung eine Schicht konstanter Dichte angenommen. Praktisch wird selbstverständlich die Dichte, vielleicht nicht innerhalb des Querschnittes, sicher aber

in der Längsrichtung variieren. Man hat Grund zu der Annahme, daß bei negativen Schichten das Maximum der Dichte sich an der Kathodenseite befindet, bei positiven an der Anodenseite. Unter dieser Voraussetzung sind die Kurven 10 und 11 berechnet. Bei Kurve 10 besteht die „Schicht“ aus negativen Ladungen; an der linken Seite, die als Kathodenseite angenommen ist, ist die Dichte zehnmal so groß wie auf der rechten Seite. Im Dunkelraum ist positive Elektrizität vorausgesetzt. In Kurve 11 sind Schichten aus positiven Ladungen angenommen, diesmal mit zehnfacher Dichte auf der „Anodenseite“, im Dunkelraum negative Ladungen, deren Maximum, wie es den wirklichen Verhältnissen entspricht, unmittelbar vor dem Schichtkopf liegt.<sup>1)</sup> Die beiden Kurven sind, was das Vorzeichen des Differentialquotienten anbelangt, absolut identisch. Wer mit der Pseudo-Poissongleichung

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -4\pi k$$

an sie herangeht, würde in beiden Fällen wie gewöhnlich negative Ladungen an der Kathodenseite, positive an der Anodenseite diagnostizieren, und in beiden Fällen hätte er unrecht. Man erkennt also deutlich, daß es nicht gestattet ist, aus dem Verlauf der  $\frac{dV}{dx}$ -Kurve allein irgendwelche Schlüsse auf die Verteilung der freien Ladungen zu ziehen.

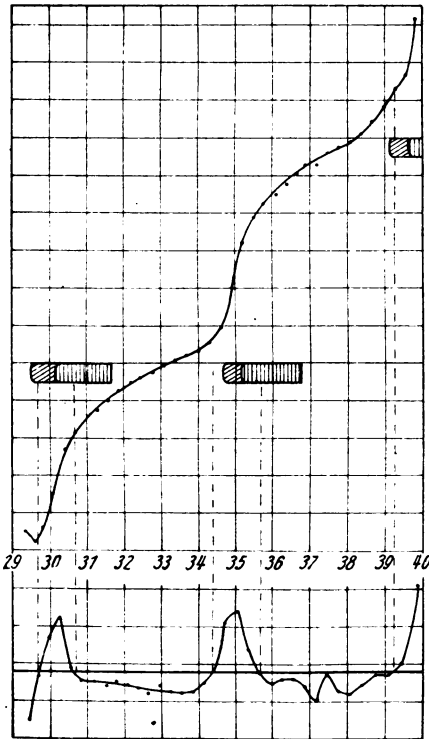
Übrigens hat ja auch Salinger<sup>2)</sup> experimentell festgestellt, daß die Voraussetzung zur Anwendung der Gleichung (1), konstantes Quergefälle, in den Schichten nicht erfüllt ist.

Bei genauerem Studium der Kurven 10 und 11 entdeckt man allerdings Unterschiede an ihnen. Diese beziehen sich auf die Lage der Nulldurchgänge. An den Punkten, wo die Kurve durch Null geht, hat das Potential ein Maximum oder Minimum, und man sieht, daß diese Punkte in der Tat dort liegen, wo das Maximum der positiven oder negativen Ladungen angenommen war. Diese Punkte sind hier in der berechneten  $\frac{dV}{dx}$ -Kurve natürlich ohne weiteres zu erkennen; in der experimentell gefundenen aber kann man durchaus nicht wissen, wo sie liegen. Denn die gemessenen Differenzen sind ja die Summe aus Ladungszuwachs und Feld-

<sup>1)</sup> Als Schichtkopf bezeichnet man die der Kathode zugewendete konvexe Seite der leuchtenden Schicht.

<sup>2)</sup> Salinger, Dissertation. Berlin 1914.

zuwachs, und beide Größen sind zunächst unbekannt. Den Feldzuwachs könnte man etwa nach der Neubertschen Art bestimmen, wenn man ein sehr langes Rohr nähme und die Potentialdifferenz für eine Strecke bestimmte, die eine große Zahl von Schichten umfaßt. Dabei müßte freilich erst untersucht werden, ob denn wirklich der mittlere Gradient an jeder Stelle des Rohres derselbe ist. Oder aber — und so habe ich erst nachträglich bei Zusammenstellung des Materials den Gradienten abgeschätzt — man nimmt die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten gleicher Phase, etwa von einem



Kurve 12.

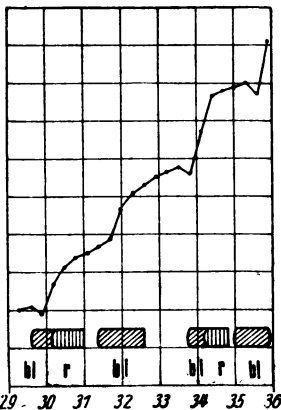
Wasserstoff, 0,07 mm, sehr ausgeprägte Doppelschichten.

Schichtkopf zum nächsten, dividiert diese Potentialdifferenz durch die Schichtlänge und multipliziert mit dem jeweiligen  $dx$ . (Gewöhnlich hatte ich  $dx = 3$  mm genommen.) Den so gefundenen Feldzuwachs trägt man als zur Abszissenachse parallele Gerade in die Differenzenkurve ein und betrachtet ihn als Nulllinie. Von dieser Methode könnte man in dessen nur einige Genauigkeit erwarten, wenn man von vornherein auf die Messung des mittleren Gradienten bedacht wäre. Bei meinen hinterher roh ausgeführten Schätzungen trat die Übereinstimmung zwischen dem erwarteten Ladungsmaximum und den Nullpunkten der Differenzenkurve nicht in allen Fällen ein, wie die hier mitgeteilte Kurve 12 zeigt. Selbst wenn man aber in dieser Beziehung nichts verabsäumt hätte und die Nulldurchgänge wirklich genau

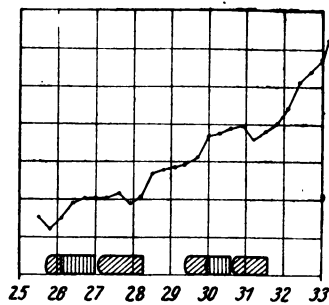
bestimmen könnte, dann hätte man schließlich doch nichts anderes, als was man bei der Kathodenverschiebung mühelos und exakt gewinnt, nämlich den Potentialverlauf in den Schichten. Der Schluß auf die Ladungen bleibt dabei immer hypothetisch (S. 109). Dazu hat die Methode der „totalen Verschiebung“ gegenüber der Kathoden-

verschiebung noch einen Nachteil, der nicht von theoretischer, aber von eminent praktischer Bedeutung ist. Will man mit der Totalverschiebung zu irgendwelchen Resultaten kommen, so ist unbedingt nötig, daß man eine vollständige Messungsreihe aufnimmt. Die Schichten müssen also mindestens 20 Minuten absolut still stehen. Hat man eine Messung ausgeführt, dann heißt es erst die Kurve zeichnen und dann erst bekommt man einen Überblick darüber, ob die Messung überhaupt etwas Vernünftiges gibt und wie das Potential verläuft. Ganz anders bei der Kathodenverschiebung. Ein Blick auf die Elektrometerskala genügt, um den Charakter der Schichten erkennen zu lassen. Denn der Ausschlag wandert ja nicht immer nach derselben Seite weiter, sondern er kehrt um, wird größer oder kleiner. Bei unruhigen Schichten ist das ein gar nicht hoch genug einzuschätzender Vorteil. So habe ich beispielsweise die schmalen, blauen, niemals richtig meßbaren Schichten subjektiv doch untersuchen können. Denn ob der Ausschlag in der Schicht größer oder kleiner wird, als im Dunkelraum, das zu beobachten sind wenige Sekunden genug.

Da ich nun aber einmal die Anordnung zur Doppelverschiebung hatte, so machte ich immerhin noch einige weitere Messungen mit dieser Methode. Das interessanteste Ergebnis dieser Messungen sind die Kurven 13 und 14, die sich auf Schichttriplets in Wasserstoff



Kurve 13.  
Schichttriplets, H 0,1 mm.  
13 M.-Amp., 550 Volt.



Kurve 14.  
Schichttriplets, H 0,120 mm.  
11 M.-Amp., 530 Volt.

beziehen. Diese Triplets — eine rote Mittelschicht, eingefaßt von zwei blauen — entstehen aus Doppelschichten bei hohem Druck (0,1 mm),



wenn die Schichten breit und die Dunkelräume schmal sind. Dann genügt oft eine geringe Steigerung der Stromstärke oder des Drucks, um die Verwandlung zu erzeugen. Jede zweite Schicht verliert ihren roten Teil und der verbreiterte blaue springt zu der roten Vordermännin hinüber. Dieses ruckweise Losspringen erinnert lebhaft an das Hineinziehen eines Magneten in eine Spule und erweckt unwillkürlich den Eindruck, daß man es hier mit entgegengesetzten Ladungen zu tun hat. Das gegenseitige „Anschlußsuchen“ der roten und der blauen Teile der Entladung ist schon oft beschrieben worden, ich habe es noch in mehreren anderen Fällen mit großer Deutlichkeit beobachten können, doch würde die Beschreibung zu viele Worte erfordern. Die Schichttriplets nun liefern eine Kurve, die sogar trotz des ständig vorhandenen Feldzuwachses überaus deutlich die Potentialerniedrigung in den blauen Bezirken zeigt.

Der zuerst von Thomson geschilderte Fall, daß die Richtung der elektrischen Kraft ihr Vorzeichen wechselt, daß also das Potential von der Kathode zur Anode hin nicht ständig steigt, sondern stellenweise abnimmt, ist hier in krasser Weise realisiert. Auch sonst bekam ich diesen Zeichenwechsel wiederholt und sehr deutlich.

Indes auch die interessantesten Potentialkurven konnten mich meinem Ziel, das Vorzeichen der Elektrizität an jeder Stelle mit Bestimmtheit nachzuweisen, nicht näher bringen. Es lag nahe, die Methode dahin zu verbessern, daß man die Poissonsche Gleichung in ihrer unverstümmelten Form anwendet, das heißt also sowohl Längsgefälle als Quergefälle mißt und die beiden kombiniert. So hat Wehnelt<sup>1)</sup>, der in bezug auf die Umgebung der Kathode auch schon die Legende vom konstanten Quergefälle zerstört hatte, die Ladungen im dunklen Kathodenraum untersucht. Als ich aber Herrn Professor Wehnelt darüber konsultierte, ob ich diese Methode auch auf meinen Fall anwenden sollte, riet er mir davon ab, da die Kombinierung der nach beiden Seiten gemessenen Differenzen doch mit allzu großer Unsicherheit behaftet sei. Woher also eine Methode zum Nachweis der Ladungen nehmen?

Zunächst verfiel ich darauf, die elektrostatische Anziehung, die die freien Ladungen auf einen außerhalb des Rohrs aufgehängten Probekörper eventuell ausüben würden, zur Diagnose heranzuziehen. Ich hängte einen Wollastondraht vor einem kleinen seitlichen Ansatz des Rohrs auf, erteilte dem Faden eine Ladung, schirmte die

<sup>1)</sup> Wehnelt, Ann. 10. 1930.

Wirkung der übrigen Rohrteile durch Stanniolpapier ab und glaubte schließlich nach mannigfachen Vorversuchen, wirklich periodische Schwankungen in den Bewegungen des Fadens zu erkennen. Indes hätte die Apparatur noch sehr verfeinert werden müssen, und es schien mir aussichtsreicher zu versuchen, ob man nicht, ganz auf elektrische Messungen verzichtend, die Ladungen im Rohr direkt — auf chemischem Wege — eruieren könnte. Wenn wirklich freie positive und negative Elektrizität an einzelnen Stellen angesammelt ist, so muß sie sich doch wohl auch chemisch betätigen, das heißt oxydieren oder reduzieren, vorausgesetzt, daß etwas vorhanden ist, was sich oxydieren oder reduzieren läßt.

Goldstein<sup>1)</sup> hatte ja entdeckt, daß die Kathodenstrahlen Alkalisalze und andere Substanzen umfärben. Daß es sich bei dieser Umfärbung um wirkliche Reduktion handelt, wurde anfangs bezweifelt, ist aber inzwischen allgemeine Auffassung geworden. Warum also sollten andere negative Ladungen nicht auch diese Fähigkeit haben? An die Goldsteinschen Versuche anknüpfend schob ich eine Platte mit Natriumchlorid in die Entladungsröhre ein. Das Resultat war folgendes: das Salz wurde

bei roten Schichten ( $H_2$ ) im Dunkelraum blau, in der Schicht braun,  
„ blauen „ ( $H_2O$ ) „ „ braun, „ „ „ blau.

Die Blaufärbung wird allgemein als Reduktion gedeutet. Siedentopf<sup>2)</sup>, der das blaue Steinsalz im Ultramikroskop genau studiert hat, sagt darüber: „Durch Kathodenstrahlen kann man auf Natriumchlorid einen nahezu undurchsichtigen metallisch glänzenden Überzug von Natrium erhalten. Man muß vor zu starker Erhitzung schützen, sonst verschwindet das Natrium durch Fortdestillieren von der gefärbten Oberfläche, wobei sich über den Präparaten eine leuchtend gelbe Wolke bildet, die die Natriumlinie zeigt.“ Darüber, wie die Reduktion eines Salzes durch Kathodenstrahlen eigentlich vor sich gehen kann, macht sich Schmidt folgende Vorstellung: „Trifft eine negative Ladung auf ein Salz, z. B. Chlorsilber, welches die Konstitution  $Ag_2Cl_2$  hat, so kann das Elektron nur auf die Weise dauernd festgehalten werden, daß es die eine Valenzladung des Silbers sättigt. Das letztere vermag dann nicht mehr zwei Atome Chlor zu binden, das eine entweicht, verbindet sich mit einem an-

<sup>1)</sup> Goldstein, Sitz.-Ber. Berl. Akad. 1894.

<sup>2)</sup> Siedentopf, Physik. Zeitschr. 8. 1907.

deren positiv geladenen Elektron oder vereinigt sich auf eine andere Weise zu einem indifferenten Chlormolekül. Es bleibt somit das Silbersubchlorid zurück, bei dem die eine Valenzladung durch ein Elektron gesättigt ist.“ Ob diese Vorstellung richtig ist oder nicht, das tut nichts zur Sache. Es genügt zu wissen, daß an den Stellen, wo bei der Kathodenverschiebung das Minimum des elektrischen Potentials beobachtet worden war — das ist also bei roten Schichtsystemen im Dunkelraum, bei blauen in der Schicht, Reduktion des Salzes eintrat. Die Braunfärbung, die überall dort aufgetreten war, wo das Maximum des Potentials herrscht, hielt ich zuerst für ein Symptom erfolgter Oxydation. Ich dachte, das blaue Salz enthalte das Natriumatom in negativem Zustand, das gelbe das Natriumatom in positivem Zustand. Jetzt aber habe ich eigentlich nicht mehr den Eindruck, daß die Braunfärbung auf einen spezifischen Einfluß positiver Ladungen zurückzuführen ist. Und zwar darum nicht, weil das braune Salz gewissermaßen als kontinuierlicher Grund im ganzen Rohr zu finden ist. Es scheint also, daß es sich hier um Ionisation handelt, die durch den Aufprall positiver oder negativer oder auch neutraler Teilchen erzeugt werden kann. Dementsprechend bekamen andere Forscher die Braunfärbung auch unter Einwirkung sehr schwacher Kathodenstrahlen und deuteten sie als Reduktion. Während das blaue Salz nach Siedentopf nadel- oder blättchenförmige zum Teil pleochroitische Natriumkriställchen zeigt, soll das Präparat mit dem braunen Salz im Ultramikroskop optisch leer erscheinen, d. h. amikroskopische Teilchen enthalten.

Leider ist es mir nicht gelungen, ein Reagens auf positive Ladungen aufzufinden. Ich gab schließlich den Versuch auf, als ich die Angabe von Schmidt<sup>1)</sup> fand, daß auch mit Kanalstrahlen niemals Oxydation zu erzielen ist. Kanalstrahlen, sagt Schmidt, wirken immer nur zersetzend; ob dann sekundär Oxydation oder Reduktion eintritt, hängt von den Umständen ab. So kann man also auf den Überschuß an positiven Ladungen in den roten Schichten nur indirekt schließen.<sup>2)</sup> Dieses eine Glied fehlt in der Beweiskette. Der Ort der maximalen Blaufärbung lag bei roten Schichten unmittelbar vor dem Schichtkopf, aber nicht wie manche Autoren für das Maximum der negativen Ladung angeben, „am Schichtkopf“ oder gar „im Schichtkopf“, sondern zweifellos noch

<sup>1)</sup> Schmidt, Ann. d. Phys. 9. 1902.

<sup>2)</sup> Anm.: Der Schluß ist derselbe wie auf S. 108.

an einer vollständig lichtlosen Stelle. Bei blauen Schichten war die Färbung nicht gerade an der hellsten Stelle im Schichtkopf am deutlichsten, sondern mehr gegen die Mitte der Schicht hin. Die Blaufärbung blieb auch am Licht monatelang bestehen. Die Braunfärbung ging in kurzer Zeit zurück, manchmal über Mittag in zwei Stunden. Im Dunkeln hielt sie sich länger. Wie zu erwarten, tritt die Entfärbung hinter blauem Glas bedeutend rascher ein als hinter rotem.

Setzt man den Versuch länger fort als einige Minuten, so tritt schließlich auch in den roten Schichten die Umfärbung ein, ein Zeichen, daß sich auch dort negative Ladungen finden, nur in geringerer Menge. Hingegen habe ich bei den blauen Schichtsystemen Färbung im Dunkelraum nicht erhalten. Es könnte freilich immer noch sein, daß ich den Versuch nicht lange genug fortgesetzt habe.

Dadurch, daß in Wasserstoff die Reduktion im Dunkelraum eintritt, ist von vornherein der Vermutung der Boden entzogen, daß es sich dabei um eine Temperaturwirkung handeln könnte. Denn niemand wird behaupten wollen, daß die Temperatur im Dunkelraum höher sei als in der Schicht. Zur Umfärbung ist nicht große Spannung, sondern große Elektrizitätsmenge nötig. Bei 500 bis 600 Volt und einigen Milliampere Stromstärke war nichts von Blaufärbung zu sehen. Die gelungenen Versuche waren alle mit 220 bis 340 Volt Gesamtspannung angestellt (Wehneltkathode). Mit mittelstarken Strömen erhielt ich wohl nach etwa einer Stunde die Salzfärbung, da aber die Schichten selten so lange vollkommen still halten, so verwischt sich dann die Erscheinung. Es war darum notwendig, mit der Stromstärke so hoch hinaufzugehen, daß die Färbung in wenigen Minuten vor sich ging. Auch wurde, um möglichst breite und distinkte Schichten zur Verfügung zu haben, ein Rohr von über 6 cm Durchmesser verwendet. In einem Rohrteil von etwa 20 cm lagen dann manchmal nur zwei bis drei Schichten. Unter diesen Umständen war bei einer Stromstärke von 0,4—0,5 Ampere (was einer Stromdichte von nicht ganz 0,02 Ampere entsprach) die Schichtung auf dem Salz außerordentlich deutlich. Leider gibt es aber auch eine obere Grenze für die Stromstärke, da das Rohr sich nicht so stark erhitzen darf, daß das Natrium zu verdampfen beginnt. Wegen dieser engen Grenzen sind die Versuche überaus schwer reproduzierbar.

Ich hatte zunächst stets Schliffe und Kittstellen im Rohr und legte durchaus keinen Wert auf Reinigung der Gase, da ich ja von

der Vorstellung ausging, daß es nur auf die Farbe der Entladung ankomme, nicht aber auf die Natur des Gases. Diese dürfe nur insofern mitsprechen, als sie eben die Farbe bestimmt. Hat man aber erst einmal ausgesprochen rote oder blaue Schichte gewonnen, dann muß es für ihr elektrisches und chemisches Verhalten gleichgültig sein, wie man sie gewonnen hat. So entnahm ich auch zu dem Salzversuch den Wasserstoff einfach einem Kippapparat ohne jede Reinigung. Die sonst gebräuchliche und sehr bequeme Gewinnung des Wasserstoffes mittels Diffusion durch ein Palladiumrohr versagte in diesem Fall, da die Diffusionsgeschwindigkeit nicht ausreichte. Die bei dem starken Strom beträchtliche Gasabgabe seitens des Schliff-Fettes oder des auf Wasserglas aufgetragenen Kochsalzes oder sonst irgendwelcher Verunreinigungen, verursachte sofort Entfärbung der Schichten, wenn ich den Wasserstoff nicht unter sehr hohem Druck einströmen ließ.<sup>1)</sup> Manchmal freilich war es auch bei hohem Druck sehr schwer möglich, Schichten von ausgeprägter Farbe zu erhalten. Sind die Schichten weißlich, dann tritt die Reduktion in der ganzen positiven Säule ziemlich gleichzeitig ein. Einmal mußte auf alle Fälle der Versuch in reinem Gas wiederholt werden. Es wurde darum ein gänzlich schliffloses Entladungsrohr gebaut und der Wasserstoff erst durch Wasser, dann durch Phosphorpentoxyd, und schließlich durch ein Kühlrohr mit flüssiger Luft geleitet, so daß vollkommene Reinheit und Trockenheit des Gases sicher gewährleistet war. Die Schichten waren dann vielleicht noch eine Spur röter als bei den früheren Versuchen. Die Blaufärbung im Dunkelraum stellte sich ein, genau wie früher, aber das Salz in den leuchtenden Teilen bräunte sich nicht, sondern blieb vollständig weiß. Danach scheint es, daß zu der Braunfärbung Feuchtigkeit nötig ist. Das würde die Ionisationshypothese bestätigen.

Dieser Versuch diente noch zur Prüfung eines möglichen Einwandes gegen die Methode. Goldstein gibt an, daß er die Umfärbung von Natriumchlorid (ob die Braun- oder Blaufärbung gemeint ist, konnte ich nicht entnehmen) auch durch UV-Bestrahlung erzielen konnte. Zwar hat Schmidt schon eine große Zahl von Salzen hinter Flußspat und Quarz bestrahlt und niemals eine Färbung erhalten; indes mußte ich mich doch selbst von dem Sachverhalt überzeugen. Daß die Dunkelräume bei den roten Schichten

<sup>1)</sup> Es wurde bei sämtlichen Versuchen mit Durchströmung gearbeitet.

ultraviolettes Licht emittieren, bei den blauen ultrarotes, ist zwar prinzipiell zu erwarten (s. S. 109, Anm.), wenn aber die Blaufärbung im Dunkelraum wirklich auf UV-Licht hätte zurückgeführt werden können, dann wäre es mit der Methode zum Nachweis der Ladungen wieder nichts gewesen. Tatsächlich ging aber auch bei mir weder durch Quarz noch durch Flußspat die geringste Spur einer Wirkung hindurch. Die Entladung war eine Stunde im Gang bei starkem Strom, aber unter den beiden Platten blieb das Salz absolut weiß. Vielleicht war indes das von Goldstein verwendete ultraviolette Licht, dem Funken einer Leydener Flasche entstammend, besonders intensiv oder noch kurzweilliger.

Während der Entladung sieht man, auch schon bei schwächeren Strömen, das Salz in den Teilen, die später definitiv umgefärbt werden, blau lumineszieren. Zuerst verwechselt man diese Lumineszenzfarbe leicht mit der Reduktionsfarbe. Sie hat ja denselben Farbenton und unterscheidet sich nur dadurch, daß die eine nach Abstellen der Entladung sichtbar bleibt, die andere nicht. Bei einiger Erfahrung aber tritt die Verwechslung nicht mehr ein, denn die Umfärbung ist mit einer eigentümlichen tanzenden Bewegung des Salzes verbunden. Es sieht so aus, als müßte jedes Körnchen erst in die Luft springen, um sich seine Ladung zu holen.

In der allerletzten Zeit war mir gegen die Beweiskraft meiner blauen Potentialkurven ein Bedenken aufgestiegen. Ich hatte nämlich zu einem bestimmten Zweck die Kathodenverschiebung nochmals aufgebaut und maß rote Schichten. Zuerst das gewohnte Bild: Maximum in der Schicht, Minimum im Dunkelraum. Als ich aber am nächsten Tag den Versuch wiederholte, war der Verlauf umgekehrt: Maximum im Dunkelraum, Minimum in der Schicht. Gleichzeitig bemerkte ich, daß die unmittelbare Umgebung der Sonde sich scharf von dem Schichtteil, in dem sie steckte, abhob. Im Dunkelraum war die Sonde von einem Strahlenkranz umgeben, in der leuchtenden Schicht von einem dunklen Raum. Auch wurde die Entladung von der Sonde festgehalten. Daraus ergab sich von selbst die Erklärung: Die Sonde hatte die entgegengesetzte Ladung angenommen als der Schichtteil, in den sie eingeführt worden war. Das wirkte einerseits dahin, daß der Potentialverlauf der umgekehrte war als sonst, andererseits dahin, daß die Schicht an der Sonde klebte.

An der Anordnung war alles wie am Tage zuvor, nur den Vorschaltwiderstand hatte ich gegen einen solchen mit breiteren Rohren vertauscht. Als ich diesen Tausch wieder rückgängig

machte, war der Spuk verfliegen. Es stellte sich dann heraus, daß der andere Widerstand einen Kontaktfehler hatte, so daß die Entladung diskontinuierlich geworden war. Wenn es auch nicht ohne weiteres einzusehen ist, warum diskontinuierliche Entladung eine entgegengesetzte Aufladung der Sonde bewirkt, so war doch mindestens ein Grund für das abweichende Verhalten der roten Schichten aufgedeckt und dieses selbst beseitigt. Nun aber tauchte ein recht beängstigender Einwand auf: bei roten Schichten hatte ich eine Deformation durch die Sonde bisher noch niemals erlebt, wohl aber sehr häufig bei blauen. Sollte nicht auch hier das entgegengesetzte Verhalten des Potentials nur auf einen Fehler zurückzuführen sein? Dieses Bedenken ist so schwerwiegend, daß ich daraufhin meine Aussage über die blauen Schichten unbedingt zurückgenommen hätte, wenn nicht der Salzversuch wäre, bei dem eine derartige Täuschung vollkommen ausgeschlossen ist. Es scheint also doch, daß die Deformation der blauen Schichten eine andere Ursache hat als die der roten in dem einen Fall. Tatsächlich habe ich auch nie bei den blauen Schichten um die Sonde herum eine anders gefärbte Zone gesehen.

Die stets reichlich von der Wehneltkathode ausgehenden blauen Kathodenstrahlen erzeugten stets ein sehr leuchtendes Blau auf dem Salz. Überhaupt war das Salz in der Umgebung der Kathode immer blau gefärbt. Nun ergab sich aber die Frage: Es gibt ja Fälle, wo das „negative Glimmlicht“, die Umgebung der Kathode, rot oder gelb aussieht. So in Kadmiümdampf, Natrium, Jod und anderen Dämpfen. Wie würde es da mit der Salzfärbung werden? Ich wollte eigentlich einen Versuch in dem roten Kathodenlicht anstellen, das in Kadmium entsteht. Als ich aber dann das Natriumchlorid dazu brachte, wurde die Kathodengegend gelb. Die „positive Lichtsäule“, für die in diesem Fall der Name nicht zutrifft, zeigte mehrfachen Wechsel zwischen blau und rot. Zuerst einige ganz schmale blaue Schichten, dann eine Strecke mit roten, dann wieder blaue. Da die Entladung sehr unruhig war, so färbte sich das Salz im ganzen Rohr stark blau, knapp vor der Kathode aber, wo die Färbung sonst stets am stärksten gewesen war, blieb sie vollständig aus. Wie es kommt, daß sich in diesen Dämpfen die positiven Ladungen vor der Kathode ansammeln, das weiß ich nicht, aber nach dem Verhalten des Salzes muß es wohl so sein. Diesen Versuch habe ich übrigens nur einmal gemacht.

Mit Kaliumchlorid bekommt man ganz ähnliche Resultate wie

mit Natriumchlorid, nur daß hier die vergängliche (Ionisations-?) Farbe hell violett ist, die dauernde (Reduktionsfarbe) blauschwarz.

Weder in Stickstoff noch in Luft ist es mir gelungen, in Gegenwart des Chlornatriums rote Schichten mit ausgeprägten Dunkelräumen zu erzielen. Die Zwischenräume waren gelb (Natrium), die Schichten bläulichrot. Die Reduktion fand in der leuchtenden Schicht statt. Auch alle sonstigen Versuche, die ich mit anderen Substanzen oder anderen Gasen ausführen wollte, mißlingen aus irgendwelchen Gründen. Ich will natürlich nicht alle diese Quisquilien hier einzeln anführen, nur ein Beispiel dafür geben. Ich dachte mit Ferrosulfat als Unterlage vielleicht neue Resultate zu bekommen, da diese Substanz sich ja leicht oxydiert. Als ich aber das Salz im Rohr hatte, wurden die Schichten grün und blieben es auch, nachdem ich das Salz wieder entfernt hatte. Ich vermutete, daß die Stahlanode Schwefel in sich aufgenommen hatte. Da die Anode eingeschmolzen war, und jede irgend vermeidbare Glasblasearbeit während des Krieges vermieden werden mußte, so quälte ich mich erst ein paar Wochen damit, das Rohr auf alle erdenkliche Weise zu reinigen. Umsonst. Die Schichten blieben immer grün. Schließlich blieb doch nichts anderes übrig, als die Anode herauszunehmen und abdrehen zu lassen. Danach wurde das Rohr wieder brauchbar. Auf derartige Weise habe ich sehr viel Zeit verloren, und um die Arbeit nicht übermäßig in die Länge zu ziehen, habe ich mich vorläufig mit den erhaltenen Ergebnissen begnügt.

Ich bin mir wohl bewußt, daß durch diese spärlichen Resultate der Zusammenhang zwischen Farbe und Ladung nicht als sicher nachgewiesen gelten kann. Der mitgeteilte Versuch hat mehr den Charakter einer Stichprobe, indem aus der Fülle der Erscheinungen einige wenige Fälle herausgegriffen wurden, in welchen besonders deutliche Farbengegensätze auftraten. Da aber in diesen besonders drastischen Fällen das elektrische Verhalten in der Tat den erwarteten Gegensatz zeigte, so glaube ich, daß mein Gedanke unmöglich ganz falsch sein kann. Darum scheint es ratsam, ihn weiterer Prüfung zu unterziehen, aber an weniger launischen und irrationalen Gebilden als es die Schichten der positiven Säule sind.

#### **Zusammenfassung.**

##### Inhalt des ersten Teils.

Beispiele von Farbenantagonismus. Vorbemerkung: Die langwellige Hälfte des Spektrums von Grüngelb bis ins UR wird als



positives Licht bezeichnet, die kurzwellige von Blaugrün bis ins UV als negatives Licht.

§ 1. Phosphoreszenzlicht wird durch die negativen Strahlen erregt, durch die positiven ausgelöscht.

§ 2. Phosphore und gewisse Klassen von organischen Substanzen erleiden durch negatives Licht eine Änderung ihrer Farbe, die im positiven Licht wieder zurückgeht.

§ 3. Silbersalze werden durch die negativen Strahlen reduziert, durch die positiven wieder oxydiert.

§ 4. Diverse biologische und chemische Reaktionen verlaufen im negativen Licht umgekehrt wie im positiven.

§ 5. Lichtempfindliche Elektroden erleiden im negativen Licht die entgegengesetzte Potentialänderung als im positiven.

§ 6. Auch die Netzhaut des Auges gehört zu diesen lichtempfindlichen Elektroden.

§ 7. Die Bewegungsreaktionen gewisser niederer Tiere und Pflanzen werden durch positive und negative Strahlen im entgegengesetzten Sinn beeinflusst.

#### Inhalt des zweiten Teils.

These: In der geschichteten positiven Säule wechseln Komplexe von Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens miteinander ab.

Der Potentialverlauf in den Schichten ergibt sich durch Superposition aus zwei voneinander unabhängigen Komponenten, Feldpotential und Ladungspotential. Es wird eine Methode angegeben, um die beiden Komponenten voneinander zu trennen. Die übliche Methode, aus dem Vorzeichen des zweiten Differentialquotienten an einer Stelle das Vorzeichen der freien Elektrizität an dieser Stelle zu erschließen, erweist sich als unzulässig.

Hingegen kann die Reduktion von Natriumchlorid durch negative Ladungen zum Nachweis dieser Ladungen in den Schichten verwertet werden.

Das Ergebnis der ausgeführten Versuche ist dies:

1. Rote Wasserstoffsichten zeigen den entgegengesetzten Potentialverlauf wie blaue Wasserdampfsichten.

Bei dem roten Schichtsystem liegt das Maximum des Potentials in der leuchtenden Schicht, das Minimum in dem Dunkelraum zwischen den Schichten. Bei dem blauen Schichtsystem liegt das Maximum im Dunkelraum, das Minimum in der Schicht.

Bei blauroten Doppelschichten weist der Dunkelraum weder

ein Minimum noch ein Maximum auf, sondern ist positiv gegenüber dem angrenzenden blauen Schichtteil, negativ gegenüber dem roten.

2. Bringt man in die geschichtete Entladung eine Platte mit NaCl ein, so tritt bei dem blauen Schichtsystem die durch Reduktion bewirkte Blaufärbung in der leuchtenden Schicht auf, bei dem roten im dunkeln Zwischenraum.

### Anhang.

Einige Bemerkungen über die Versuchsanordnung und über die Kurven.

a. Bei den Potentialmessungen waren die Entladungsröhren<sup>1)</sup> immer ungefähr von dem Typus, wie ihn die Zeichnung Fig. 2

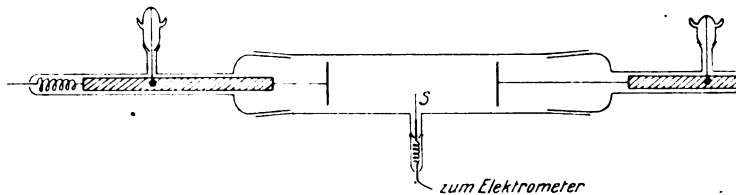


Fig. 2.

zeigt. Der Durchmesser betrug bei den ersten Messungen  $3-3\frac{1}{2}$  cm, bei den späteren 6 cm. Die Länge des mittleren Teils war ungefähr 60—70 cm, so daß genügende Verschiebungsmöglichkeit gegeben war. An das eigentliche Entladungrohr schlossen sich rechts und links, durch Schlitze mit ihm verbunden, engere Glasrohre an, in denen die Zahnstangen, durch kleine Führungsscheiben unterstützt, sich bewegten. Die zugehörigen Triebe steckten in seitlichen Ansätzen, durch Schlitze drehbar. Die Sonde S aus dünnem Platindraht (0,01 mm Durchmesser) war nicht isoliert, weil die Glashülle starke Störungen verursacht. Sie ragte für gewöhnlich bis in die Mitte der Röhre, konnte aber magnetisch verstellt werden. Bei manchen Entladungsformen war es notwendig, sie aus der Mitte herauszuziehen, weil sie die Schichten deformierte. Die Gesamtspannung wurde mit einem Brownschen Elektrometer gemessen, das Sondenpotential mit einem Quadrantelektrometer. Die Sonde lag an der Nadel, das eine Quadrantenpaar war geerdet, das andere mit einer kleinen Batterie von Hochspannungsakkumulatoren verbunden, deren zweiter Pol ebenfalls geerdet war. Die Ausschläge waren in dem

<sup>1)</sup> Sämtliche Glasapparate wurden mit großer Hingabe und Geschicklichkeit von dem Glasbläser Schmidt in Firma Burger & Co., Berlin, Chausseestraße 8, hergestellt.

in Frage kommenden Gebiet von etwa 50—130 Volt ziemlich genau den Spannungen proportional. In den ersten Kurven habe ich außer den abgelesenen Elektrometerausschlägen auch noch die Spannungen angegeben. In den späteren Kurven habe ich davon abgesehen, da es ja immer nur auf die Form der Kurve, nicht auf die Absolutwerte des Potentials ankommt. Ich benutzte als Hilfspannung gewöhnlich 24—30 Volt an den Quadranten (nur bei Kurve 8 60 Volt, weil die Ausschläge sonst zu undeutlich waren). Ein Millimeter entsprach rund 0,3—0,4 Volt. In der Regel wurde das Potential gegen die Anode gemessen, nur ausnahmsweise (Kurve 6) gegen die Kathode.

Von den aufgenommenen Kurven ist nur eine kleine Auswahl charakteristischer Typen wiedergegeben, um Raum zu sparen.

Die Kurven 1 bis 6 beziehen sich auf „Kathodenverschiebung“, von Kurve 7 ab wurde die ganze Entladung verschoben, indem die Elektroden starr miteinander verbunden worden waren. Um dies zu bewerkstelligen, waren um die beiden Elektrodenstiele kleine T-Stückchen aus Glas gelegt, in die ein entsprechend gebogener Glasstab (von 41 cm Länge) eingriff. Die Elektroden (Aluminiumscheiben) waren unten ein wenig ausgefeilt, um den Glasstab vorbeizulassen.

Die Wasserstoff-Einströmung geschah in dieser zweiten Versuchsreihe durch Palladiumrohr und Bunsenflamme, anfangs wurde der Wasserstoff aus einem Kippapparat entnommen und nach Trocknung über Phosphorpentoxyd durch eine Kapillare oder auch einen Schlauch mit Quetschhahn eingeleitet. Die blaurotblauen Tripelschichten habe ich nur in Palladium-Wasserstoff bekommen, und auch da nur nach halb- bis zweitägiger Durchströmung. Ihr Auftreten scheint also an größere Reinheit des Gases gebunden zu sein.

In den schematischen Schichtzeichnungen weisen die konvexen Teile immer auf die Kathode hin. Die Zeichnungen sind alle so angelegt, daß die Kathode links zu denken ist. Die Ordinaten geben direkt die abgelesenen Skalenteile. In der zweiten Serie der Kurven, wo der Feldzuwachs größere Ausschläge verursacht, ist der Maßstab für die Ordinaten nur halb so groß genommen.

Zu Kurve 10 und 11. Es sei  $V$  das Potential eines Zylinders von der Länge  $l = b - a$  und dem Radius  $R$ , der mit wirkender Masse von konstanter Dichte  $k$  erfüllt ist, auf einen in seiner Achse liegenden Punkt mit der Abszisse  $x$  (Fig. 3).

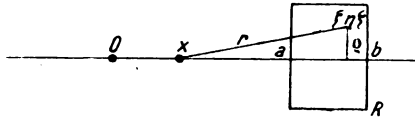


Fig. 3.

Dann ist

$$\frac{dV}{dx} = k \frac{d}{dx} \int \frac{dv}{r} = -k \int \frac{dv}{r^2} \frac{dr}{dx},$$

worin

$$dv = \varrho d\varrho d\varphi d\xi,$$

$$r^2 = (\xi - x)^2 + \eta^2 + \zeta^2 = (\xi - x)^2 + \varrho^2.$$

Integriert man vorneweg über  $\varphi$  von 0 bis  $2\pi$ , so wird

$$\frac{dV}{dx} = +2\pi k \int_0^k \varrho d\varrho \int_a^b \frac{\xi - x}{r^3} d\xi$$

oder wenn man einsetzt:  $(\xi - x) d\xi = r dr$ ,

$$\frac{1}{2k\pi} \frac{dV}{dx} = \int_0^R \varrho d\varrho \int \frac{dr}{r^2} = \int_0^R \frac{\varrho d\varrho}{\sqrt{(a-x)^2 + \varrho^2}} - \int_0^R \frac{\varrho d\varrho}{\sqrt{(b-x)^2 + \varrho^2}}$$

Also schließlich:

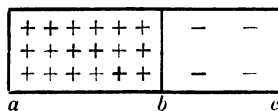
$$\frac{1}{2\pi k} \frac{dV}{dx} = [\sqrt{(a-x)^2 + R^2} - |a-x|] - [\sqrt{(b-x)^2 + R^2} - |b-x|]$$

Befindet sich der Aufpunkt vor der Schicht, so ist sowohl  $a$  als  $b$  größer als  $x$ . Liegt er im Innern des Zylinders, so ist  $a < x < b$ . Für die numerische Rechnung ist das gleichgültig. In der obigen Formel ist einfach der Absolutbetrag der Differenz einzusetzen.

Will man nun den Verlauf von  $dV/dx$  für komplizierter gebaute Schichten sich annähernd konstruieren, so denkt man sich lauter schmale Scheiben verschiedener Dichte in dem Einzelfall angemessener Weise aneinandergereiht, etwa so:

$$10 [\sqrt{(a-x)^2 + R^2} - |a-x|] - [10 \sqrt{(b-x)^2 + R^2} - |b-x|] - [\sqrt{(b-x)^2 + R^2} - |b-x|] + [\sqrt{(c-x)^2 + R^2} - |c-x|]$$

Das bedeutet eine Schicht von der Länge  $(b-a)$ , die mit positiver Elektrizität in zehnfacher Dichte erfüllt ist, und daran grenzend eine Schicht von der Länge  $(c-b)$  mit negativer Elektrizität in einfacher Dichte.





## Inhaltsverzeichnis.

### Originalarbeiten.

	Seite
A. Hagenbach und H. Schumacher, Das Linienspektrum des Cadmiums und des Zinks in der elektrodenlosen Ringentladung . . . . .	129
A. Hagenbach und H. Schumacher, Das Zinkbandenspektrum in der elektrodenlosen Ringentladung . . . . .	142
H. Schumacher, Messungen im Bogenspektrum des Eisens nach dem internationalen System unterhalb $\lambda$ 2373 . . . . .	149
Berichtigungen . . . . .	158
Bücherbesprechungen . . . . .	159

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- P. R. Kögel, Eine neue photochemische Theorie der Kohlensäureassimilation.  
O. Stern und M. Volmer, Bemerkungen zum photochemischen Äquivalentgesetz vom Standpunkt der Bohr-Einsteinschen Auffassung der Lichtabsorption.

---

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an  
**Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Ludwigstraße 19.**

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

---

Mit einer Beilage der Firma H. Bechhold, Verlagsbuchhandlung in Frankfurt a. M.,  
betr. Bechhold's Handlexikon der Naturwissenschaften und Medizin.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIX. Band.

1919.

Heft 6.

## Das Linienspektrum des Cadmiums und des Zinks in der elektrodenlosen Ringentladung.

Von

A. Hagenbach und H. Schumacher.

A. Hagenbach und W. Frey<sup>(1)</sup> haben bei ihren spektroskopischen Untersuchungen der elektrodenlosen Ringentladung u. a. beobachtet, daß Cadmium und Zink linienreichere Spektren liefern als im kondensierten Funken. Diese beiden Spektren sind nun genauer untersucht und ausgemessen worden. Wir teilen im folgenden unsere Ergebnisse im Vergleich mit dem Bogen- und Funkenspektrum dieser Elemente mit.

Die Spektren wurden in drei Teilen aufgenommen. Das sichtbare Gebiet von 6500 bis 4000 erhielten wir mit einem stark dispergierenden Prisma mit konstanter Ablenkung von 90 Grad auf einer Platte, die am Tag vor der Aufnahme mit Dicyanin für rot sensibilisiert war. Das Ultraviolett wurde in zwei Partien aufgenommen; drei Quarzprismen lieferten in der einen Position das Spektrum von 4100 bis 2660 und in der zweiten von 2700 bis 2100. Der Film wurde dabei in die Bildfläche (Cylinderfläche) gespannt.

Die elektrischen Bedingungen zur Erzeugung der Ringentladung waren folgende: Mit jedem Pole eines 75 Zentimeter-Klingelfuß-Induktors waren die inneren Belege je dreier Leidener Flaschen verbunden, während die äußeren Belege geerdet waren. Von der einen Batterie führte ein Draht über eine Zinkfunkenstrecke zu einem um das Entladungsrohr gelegten Solenoid von zwei oder drei Windungen und kehrte zur anderen Batterie zurück. Die Kapazität betrug bei dieser Schaltung etwa 2800 cm. Das Induktorium wurde mit 220 voltigen Gleichstrom und einem mechanischen Unterbrecher betrieben.

Als Entladungsrohr diente ein Quarzkolben von 7 cm oder ein kleinerer von 5 cm Durchmesser. Der letztere wurde bei der Zinkaufnahme im äußersten Violett verwendet. Größere Kolben sprechen im allgemeinen besser an.

Das Entladungsrohr stand in Verbindung mit einem Gefäß mit Phosphorpentoxyd, dessen Anwesenheit zur Unterdrückung der Quecksilberlinien als notwendig befunden wurde, und war ferner an eine rotierende Quecksilber-Gaedepumpe angeschlossen. Für weitere experimentelle Einzelheiten sei auf die oben zitierte Arbeit von Hagenbach und Frey verwiesen. Als Vergleichsspektrum diente das Eisenspektrum, das durch Blendvorrichtung vor dem Spalt des Spektrographen mit der unteren Hälfte des Ringspektrums zur Koinzidenz gebracht wurde.

Die Ausmessung von Platten und Film geschah mit einem Meßmikroskop von Toepfer (Potsdam). Da es sich hier in erster Linie um einen Vergleich des Spektrums der elektrodenlosen Ringentladung mit den schon bekannten Bogen- und Funkenspektren handelte, genügte eine einmalige Durchmessung der Aufnahmen. Dementsprechend ist die Genauigkeit nicht größer als etwa 0,1 Å. Nur für sehr scharfe Linien im äußersten Ultraviolett ist sie etwas größer. Deshalb sind auch die Zahlen der neu gefundenen Linien im allgemeinen nicht weiter als auf Zehntel Angström angegeben.

Der Vergleich der Spektren bestätigt die Angabe, daß das Ringspektrum linienreicher ist, als das des oszillatorischen Funkens. Es treten, wie dies schon J. von Kowalski<sup>(2)</sup> beobachtet hatte, die Linien des Bogens und des Funkens mit z. T. sehr verschiedenen Intensitäten auf. Außerdem findet sich beim Cadmium und beim Zink eine namhafte Zahl neuer Linien. Dann weisen beide Metalle noch das Bandenspektrum auf. Cadmium allerdings nur beim Beginn der Entladung, offenbar so lange die Dampfdichte ganz gering ist. Man konnte es deshalb nicht photographieren, wohl aber leicht okular beobachten. Das Bandenspektrum des Zinks hingegen haben wir photographiert und ausgemessen. Wir verweisen auf die nächste Abhandlung.

Man kann also jedenfalls sagen, daß die elektrodenlose Ringentladung eine sehr kräftige Erregungsart ist.

In der Tabelle findet man in der ersten Kolonne die Linien des Bogens mit ihren Intensitäten nach Kayser und Runge. Wo deren Messungen fehlen, sind die Daten anderer Autoren angeführt und dies ist jeweils durch eine Anmerkung erkenntlich gemacht. Die zweite Reihe enthält die Funkenlinien, wie sie von Eder und Valenta ev. auch andern gemessen wurden. Auch hier sind zum Vergleich die Intensitäten beigegeben. In der dritten Spalte endlich finden sich die Linien der Ringentladung nach un-

seren Aufnahmen. Als Wellenlänge ist jeweils der Wert der Bogen- oder Funkenlinie von Kayser und Runge bzw. von Eder und Valenta eingesetzt und nur, wo es sich um von uns neu gefundene Linien handelt, sind die von uns gemessenen Wellenlängen angeführt.

Unsere Zahlen wurden durch graphische Interpolation erhalten. Dabei dienten die Eisenlinien im internationalen System als Normalen. Damit nun die von uns in internationalen Einheiten ermittelten zu den im Rowlandschen System angegebenen Wellenlängen paßten, sind zu den von uns ermittelten Zahlen die Differenzen hinzugerechnet, wie sie sich nach den Angaben von Kayser ergeben, abgerundet auf 0,1 Å. Es wurde also zugezählt von 2100 bis 3450 0,1 und darüber 0,2 Å. Bei den auf Hundertel angegebenen Zahlen wurde die Reduktion natürlich auf Hundertel gerechnet. Zum Schluß jedes Spektrums sind die neuen Linien in beiden Systemen zusammengestellt.

Das Tabellenmaterial haben wir Kaysers Handbuch entnommen. Die Bezeichnung für Intensität und Beschaffenheit der Linie ist die von Kayser(3) gebrauchte.

Die den Zahlen in der Tabelle angehängten Ziffern bedeuten:

- |    |                               |
|----|-------------------------------|
| 1) | Gemessen von F. Paschen.      |
| 2) | „ „ Fr. Exner und E. Haschek. |
| 3) | „ „ W. Hartley und W. Adney.  |
| 4) | „ „ H. W. Morse.              |
| 5) | „ „ Ch. C. Schenk.            |
| 6) | „ „ E. Wiedemann.             |
| 7) | „ „ F. A. Saunders.           |

### Das Cadmiumspektrum.

Zur Erregung mußte Cadmium im Quarzrohr ziemlich stark erhitzt werden. Im sichtbaren Teil wurde die Platte mit einer Expositionsdauer von 30 Minuten gewonnen, während die beiden Film im Ultraviolett eine ganze Stunde exponiert waren. Dies macht es begreiflich, daß man mit dem Dreimetergitter nach 6 Stunden nur gerade die stärksten Linien erhält.

Als Verunreinigungen wurden festgestellt: Zink, Quecksilber, Blei, Silber, Luft (N) und Eisen.

Der Vergleich des Ringspektrums mit Bogen und Funken zeigt vor allem erhebliche Unterschiede in den Intensitäten. Die Bogen-



linien sind mit Ausnahme der schwächsten und einiger Linien im Gelb, wofür die Expositionsdauer wahrscheinlich nicht reichte, alle vorhanden. Im großen und ganzen sind die Intensitätsverhältnisse im Bogen und in der Ringentladung einander ähnlich, sie laufen ungefähr parallel. Doch gibt es auch hier Ausnahmen z. B.

$\lambda$	Bogen	Ring
3729	4	1
3650	2	7

Dies sind beides Linien, die im Funken ganz fehlen.

Für diejenigen Linien, die im Bogen und im Funken ganz verschiedene Intensitäten haben, gilt, daß in der Ringentladung im allgemeinen mindestens die Intensität der stärkeren vorhanden ist. Einige Zahlen, welche die Intensitäten bedeuten, erläutern dies. o heißt nicht vorhanden.

$\lambda$	Bogen	Funken	Ring
5378	6	10	10
5155	10	0	10
4663	8	3	10
4614	8	0	10
3133	2	8	10
2775	6	4	7
2321	1	7	10

Doch gibt es auch hiervon Ausnahmen z. B.

$\lambda$	Bogen	Funken	Ring
2554	4	4	1
2329	8	6	4

Der Vergleich der Funkenintensitäten mit der Ringentladung weist ganz merkwürdige Unterschiede auf. Bald ist die Funkenlichtstärke, bald die der Ringentladung größer.

Einige Beispiele:

$\lambda$	Bogen	Funken	Ring
4158	0	5	1
4142	0	4	5
3988	0	5	0
3984	0	3	1
3959	0	7	0
2948	0	4	0
2927	0	1	5

Diese wenigen Beispiele sollen auf die komplizierten Verhältnisse aufmerksam machen. Sie zeigen, daß die Ringerregung nicht mit dem kondensierten Funken zu identifizieren ist.

Die Serienlinien sind ausnahmslos in der Ringentladung vorhanden.

**Cd-Linienspektrum. Tabelle 1.**

I Intensität; u unscharf; U sehr unscharf; R umgekehrt; r nach rot unscharf;  
v nach violett unscharf; br breit.

Bogen		Funken		Ringentladung		Bogen		Funken		Ringentladung	
Kayser u. Runge	I	Eder u. Valenta	I	Hagenbach u. Schumacher	I	Kayser u. Runge	I	Eder u. Valenta	I	Hagenbach u. Schumacher	I
—		6467,4	2	6467,4	1	4800,09	10R	4800,1	10	4800,09	10
6438,710 <sub>1)</sub>	20	6439,3	10	6439,3	10	—		4783,6		4783,6	1
6330,18 <sub>1)</sub>	8	—		—		—		—		68,5	1
25,404 <sub>1)</sub>	15	—		—		—		—		54,6	1
6128,87 <sub>1)</sub>	2	—		—		—		—		42,4	10
16,395 <sub>1)</sub>	4	—		—		—		—		13,4	1
11,729 <sub>1)</sub>	6	—		—		—		4707,3	2	07,3	2
6099,393 <sub>1)</sub>	8	—		—		—		—		00,5	1
—		6057,7	2	—		—		4693,7	2	4693,7	3
—		04,7	2	—		4678,37	10R	78,4	10	78,37	10
—		5958,7	2	—		62,69	8r	62,7	3	62,69	10
—		14,1	2	—		—		46,5	1	46,5	1
—		5991,1	2	—		—		34,8	1	—	
5784,15 <sub>1)</sub>	4	—		—		—		31,3	1	31,3	4
—		—		5711,2	2	4615,93 <sub>1)</sub>	2	—		—	
—		5688,2	4	5688,2	1	15,57 <sub>1)</sub>	5	—		—	
—		63,6	1	—		14,35 <sub>1)</sub>	8	—		14,35	10
—		40,6	1	—		—		—		00,0	2u
5637,44 <sub>1)</sub>	5	—		—		—		4581,9	1	—	
—		11,6	1	—		—		41,6	1	—	
07,068 <sub>1)</sub>	2	—		—		—		—		4535,5	7
04,903 <sub>1)</sub>	4	—		5604,903	4	—		21,4	1	21,4	2
5598,989 <sub>1)</sub>	6	—		5598,989	8	4511,51 <sub>1)</sub>	5	—		11,51	5
—		5490,2	6	5490,2	1	—		—		4499,8	1
—		72,5	6	72,5	1	—		4491,3	1	—	
—		—		50,2	1	—		87,8	1	87,8	2u
—		5391,1	2	—		—		43,4	2	—	
5378,42 <sub>1)</sub>	6	79,3	10	5379,3	10	—		—		39,4	10
—		—		51,0	9	4415,83 <sub>1)</sub>	9	15,9	10	15,9	10
39,692 <sub>1)</sub>	10	38,6	10	38,6	10	13,23 <sub>1)</sub>	10	13,2	2	—	
37,73 <sub>1)</sub>	3	—		—		—		03,5	1	03,5	3
—		08,2	1	—		—		4393,5	1	4393,5	1
—		05,1	3	—		4306,98	4u	—		06,98	5
5297,87 <sub>1)</sub>	2	—		—		—		4293,9	2	4293,9	1
—		—		5289,2	1	—		—		85,1	10
—		—		69,7	10	—		72,9	3	72,9	3
—		5203,9	1	—		—		71,2	3	—	
—		—		5194,3	2	—		45,8	4	45,8	4u
—		—		86,2	1	—		26,6	1u	—	
—		5174,3	3	—		—		17,1	6	—	
—		55,2	1	—		—		14,0	2	—	
5154,85	10	—		54,85	10	—		4191,8	4	—	
—		—		42,3	3	—		77,5	2	—	
5086,06	10R	5086,1	10	5086,06	10	—		71,6	2	—	
—		26,5	1	26,5	8	—		63,9	2	—	
—		—		4882,0	10	—		58,1	5	4158,1	1
—		—		60,4	6	—		42,1	4	42,1	5
—		4854,7	1	54,7	1	—		39,8	2	—	
—		—		33,5	4	—		36,9	1u	—	
—		—		29,3	4	—		34,3	1u	—	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Bogen		Funken		Ringentladung		Bogen		Funken		Ringentladung	
Kayser u. Runge	/	Eder u. Valenta	/	Hagenbach u. Schu- macher	/	Kayser u. Runge	/	Eder u. Valenta	/	Hagenbach u. Schu- macher	/
—		4130,9	1 u	—		—		3827 <sup>b)</sup>	3	3826,5	3
—		27,1	6	4127,1	4	—		—		17,8	2
—		16,8	3	—		—		10,0 <sup>3)</sup>		—	
—		14,7	5	14,7	8	—		08,2	3	—	
—		12,8	1	12,8	1	3729,21	4 r	—		3729,21	1
—		02,6	1	—		—		—		22,7	1
—		4095,0	7	4095,0	2	—		3695 <sup>b)</sup>	4	3696,1	3
—		92,5	3	92,5	2	—		82,6 <sup>3)</sup>		82,6	4
—		83,9	1	—		—		—		66,51	1
—		77,4	1	—		—		—		62,13	1
—		75,8	1	—		3649,74	2 r	—		49,74	7
—		72,1	1	—		—		—		45,2	2
—		68,8	1	—		14,58	4	14,6	2	14,58	10
—		66,3	1	—		13,04	8R	13,0	8	13,04	10
—		64,1	1	—		10,66	10R	10,7	10	10,66	10
—		57,7	5	—		3595,64	1 r	—		—	
—		54,0	1 u	—		—		—		3582,9	1
—		49,1	3	—		—		3545,255	1	45,255	1
—		44,7	3	—		—		35,820	8	35,820	8
—		38,6	1 u	—		—		26,310	1	26,310	1
—		35,1	3	35,1	4	—		—		19,01	3
—		29,2	1	29,2	2	00,09	4 r	00,131	4	00,09	7
—		23,3	1	—		—		3497,097	1	—	
—		18,5	2	18,5	2	—		94,036	4	3494,036	8
—		14,8	1 u	14,8	1 u	—		86,155	2	—	
—		09,2	1 u	—		—		81,860	5 u	81,860	4
—		06,0	1 u	—		3467,76	8R	67,77	10	67,76	8
—		3994,1	3	—		66,33	10R	66,35	10	66,33	10
—		92,0	4	—		—		60,114	3	60,114	10
—		88,4	5	—		—		—		39,46	3
—		84,7	3	3984,7	1	—		23,670	1	23,670	1
3981,92	2 r	—		—		—		—		21,1	2
—		—		79,7	2	—		—		19,4	4
—		77,8	6	—		—		12,621	4	—	
—		76,8	6	—		03,74	10R	03,77	10	03,77	8
—		74,5 <sup>3)</sup>		74,5	3	—		3397,910	2	—	
—		—		72,0	4	—		97,277	2 u	—	
—		58,9	7	—		—		95,570	1	—	
—		51,0	3	51,0	1	—		94,681	2	—	
—		45,7	1	—		—		89,865	2	3389,865	3
—		40,4	8	—		—		85,490	4 u	85,490	4
—		35,7	3	—		—		50,878	u	—	
—		19,6	4	—		—		—		38,77	6
—		10,5	1 u	—		—		—		37,16	3
—		02,9	1 u	—		3299,11	4	3299,115	4 U	3299,11	6
—		3899,4	2	3899,4	2	—		86,099	31	86,099	1
—		89,8	1	—		—		83,947	5 u	83,974	1
—		65,4	2	—		—		82,427	1 u	—	
—		52,3	4	—		—		77,110	2	77,110	4
—		48,2	2	—		—		74,101	2	—	
—		43,8	2	—		—		69,900	3	—	
—		40,6	2	—		—		64,589	3 u	—	
—		37,9	2	—		—		63,451	1	—	

Tabelle I (Fortsetzung).

Bogen		Funkten		Ringentladung		Bogen		Funkten		Ringentladung	
Kayser u. Runge	I	Eder u. Valenta	I	Hagenbach u. Schumacher	I	Kayser u. Runge	I	Eder u. Valenta	I	Hagenbach u. Schumacher	I
3261,17	10R	3261,186	8	3261,17	10	—	—	3077,239	3	—	—
—	—	59,122	2	—	—	—	—	73,945	2u	3073,945	3
—	—	56,691	2	56,691	2	—	—	68,933	4r	68,933	1
52,63	8r	52,689	8u	52,63	9	—	—	65,2	2u	65,2	1
—	—	50,432	8	50,423	8	—	—	65,082	6	65,082	1
—	—	48,452	2	—	—	—	—	59,332	6u	—	—
—	—	47,699	3	—	—	—	—	53,206	4u	53,206	1
—	—	46,165	2	—	—	—	—	48,900	5u	48,900	1
—	—	41,785	3	—	—	—	—	47,204	2u	47,204	1
—	—	36,777	2u	36,777	1	—	—	35,856	3	35,856	2
—	—	31,776	2u	—	—	—	—	—	—	30,7	3
—	—	30,184	1	—	—	—	—	25,281	1	25,281	1
—	—	24,339	3	—	—	—	—	23,8	3 <sup>b</sup>	23,8	1
—	—	21,605	3	—	—	—	—	17,368	4u	—	—
—	—	17,885	4	3217,885	1	—	—	14,411	3u	—	—
—	—	16,076	4u	—	—	—	—	11,324	1	—	—
—	—	13,845	1	—	—	—	—	09,107	2U	—	—
—	—	12,927	1	—	—	—	—	07,311	1U	—	—
—	—	10,364	4u	10,364	1	3005,53	1r	—	—	05,53	3
—	—	09,412	1u	—	—	04,065	1U	—	—	04,065	1
—	—	01,970	3U	—	—	—	—	2996,457	1	—	—
—	—	3197,936	4	—	—	—	—	96,170	3	—	—
—	—	96,590	2	—	—	—	—	87,340	4u	—	—
—	—	95,987	2u	—	—	2982,01	1	—	—	—	—
—	—	85,635	6	3185,635	2	81,46	4R	81,495	2	2981,46	10
—	—	83,043	3u	—	—	80,75	8R	80,790	10	80,75	10
—	—	78,594	2u	—	—	—	—	—	—	73,9	10
—	—	76,902	2u	—	—	—	—	71,265	1u	71,265	2
—	—	74,528	u	74,828	1	—	—	64,5	1	—	—
—	—	73,679	5u	73,679	1	61,64	4v	61,6	2	61,64	10
—	—	63,236	1U	63,236	2	—	—	51,875	2u	—	—
—	—	61,896	6U	—	—	—	—	48,217	4u	—	—
—	—	60,955	3U	—	—	—	—	26,66	1u	26,66	5
—	—	57,214	6	57,214	1	—	—	—	—	25,4	2
—	—	56,014	1	—	—	—	—	10,899	4u	10,899	5
—	—	53,412	1u	—	—	08,85	1r	—	—	08,85	1
—	—	46,941	—	46,941	2	03,24	1U	—	—	—	—
—	—	41,739	—	—	—	—	—	2893,820	3	2893,820	2
3133,29	2r	33,351	8r	33,29	10	2881,34	4R	81,350	2U	81,34	10
—	—	29,359	7u	29,359	2	80,88	8R	80,892	8	80,88	10
—	—	27,794	1	—	—	68,35	6r	68,397	4r	68,35	8
—	—	24,490	4	24,490	4	62,36	4v	62,0	2	—	—
—	—	21,888	5u	21,888	1	37,01	8R	37,041	8U	37,01	9
—	—	18,976	6	18,976	1	—	—	34,192	2u	34,192	3
—	—	13,056	4	—	—	—	—	33,174	4	33,174	3
—	—	3095,566	8r	3095,566	2	—	—	23,9	1	23,9	1
—	—	92,319	3	92,319	3	18,66	2v	18,5	1	18,66	1
—	—	91,024	1	91,024	3	—	—	05,661	2u	—	—
—	—	89,235	2	—	—	—	—	02,771	2	02,771	2
—	—	88,540	3	88,540	3	—	—	02,074	4	02,074	2
—	—	84,984	5r	84,984	1	—	—	2795,616	2	2795,616	2
—	—	82,801	2U	—	—	—	—	80,1	1	80,1	1
3081,03	6r	81,000	5r	81,00	10	2775,09	6r	75,046	4u	75,09	7

Tabelle I (Fortsetzung).

Bogen		Funken		Ringentladung		Bogen		Funken		Ringentladung	
Kayser u. Runge	I	Eder u. Valenta	I	Hagenbach u. Schu- macher	I	Kayser u. Runge	I	Eder u. Valenta	I	Hagenbach u. Schu- macher	I
—		2771,75	I	—		2525,57	I U	—		2525,57	5 u
—		67,074	3	2767,074	I	21,74	I U	—		—	
2764,29	2 R	64,072	4 U	64,29	I	—		—		18,9	I
63,99	6 R	—		63,99	10	07,93	I U	—		07,93	4
—		57,1		57,1	I	—		2502,33	I u	02,33	I
56,69	2	—		56,69	10	—		2499,92	2 U	2499,92	3
48,68	2 r	48,68	10	48,68	10	—		95,5	I u	—	
33,97	4 r	34,08	3 u	33,97	7	—		88,05	4	88,05	6
—		27,17	I u	—		—		78,67	4	78,67	I
12,65	6 r	12,72	I u	12,65	7	2474,15	I U	—		74 15	I
—		07,14	3	07,23	5	—		69,85	5	69,85	4
2677,65	8 d	2677,74	4 u	2677,65	10	—		—		69,8	10
70,81	2	71,0	2	70,81	4	—		45,67	3 u	45,67	I
—		68,36	2	68,36	2	—		—		36,33	3
—		61,00	I u	—		—		—		33,4	2
60,45	4 r	—		60,45	8	—		26,6	I	26,6	I
57,10	2 r	—		57,10	3	—		23,9	I	—	
54,65	I U	—		—		—		18,82	3	18,8	10
—		49,4 <sup>8)</sup>		—		—		18,33 <sup>2)</sup>	I	18,4	I
—		45,4 <sup>3)</sup>		—		—		2382,16	I	—	
39,63	6 R	39,59	u	39,63	7	—		77,3 <sup>3)</sup>		—	
—		39,5 <sup>8)</sup>		—		—		76,94	2	2376,94	5
—		35,3 <sup>3)</sup>		—		—		74,9	I u	74,9	I
32,29	2 r	33,1	I	32,29	4	—		55,4	I	—	
29,15	4 r	29,5	I	29,15	5	—		50,5	I	—	
—		24,8 <sup>3)</sup>		—		—		43,5	I	—	
—		18,97	3	18,97	3	—		33,2	I	—	
—		14,0 <sup>8)</sup>		14,0	I	2329,35	8 R	29,380	6	29,35	4
—		11,0 <sup>3)</sup>		—		21,23	I	21,246	7	21,23	10
01,99	2 U	02,0	I	01,99	8	12,95	4	12,88	10	12,95	10
—		2598,8 <sup>3)</sup>		—		06,72	4 R	06,72	4	06,72	8
—		95,3 <sup>3)</sup>		—		—		2288,9 <sup>8)</sup>		2288,9	I
2592,14	2 r	92,3	I	—		2288,10	10 R	88,124	8 R	88,10	10
—		87,8 <sup>3)</sup>		2588,8	3	67,53	4 R	67,52	3	67,53	2
—		86,95	2 u	—		65,13	4 R	65,042	8 R	65,13	8
82,86	I u	—		82,86	2	62,36	I	—		—	
80,33	2 U	80,5	I	80,33	7	—		48,94	I	48,94	I
73,12	4	73,15	10	73,12	10	39,93	6 R	39,94	4 u	39,93	4
—		63,2 <sup>3)</sup>		63,2	5	—		28,1	I	—	
—		59,41	3 u	—		—		24,48	2	24,48	5
—		58,14	3	58,14	3	—		09,8 <sup>2)</sup>	I	—	
53,61	4 r	52,27	4 U	53,61	I	—		03,64	2	—	
—		—		51,7	2 u	2194,67	I	2194 71	5 u	2194,71	5
—		—		50,9	7	—		88,1	I u	—	
44,84	2 u	44,9	I	44,84	7	—		83,1	I u	83,1	I

Die in der Ringentladung neu auftretenden Linien seien mit ihren Intensitäten noch besonders zusammengestellt.

Tabelle 2.

Internat. System	Rowland-sches Syst.	I	Internat. System	Rowland-sches Syst.	I	Internat. System	Rowland-sches Syst.	I
5711,0	5711,2	2	4713,2	4713,4	1	3439,31	3439,41	3
5450,0	5450,2	1	00,3	00,5	1	21,0	21,1	2
5350,8	5351,0	9	4535,3	4535,5	7	19,3	19,4	4
5289,0	5289,2	1	4499,6	4499,8	1	3338,63	3338,77	6
69,5	69,7	10	39,2	39,4	10	37,02	37,16	3
5194,1	5194,3	2	4284,9	4285,1	10	3030,6	3030,7	3
86,0	86,2	1	3979,5	3979,7	2	2973,8	2973,9	10
42,1	42,3	3	72,0	72,2	4	25,3	25,4	2
4881,8	4882,0	10	3817,6	3817,8	2	2707,14	2707,23	5
60,2	60,4	6	3722,5	3722,7	1	2551,6	2551,7	2 u
33,3	33,5	4	3666,36	3666,57	1	50,8	50,9	7
29,1	29,3	4	61,08	62,13	1	18,8	18,9	1
4768,3	4768,5	1	45,0	45,2	2	2469,8	2469,88	10
54,4	54,6	1	3582,7	3582,9	1	36,25	36,33	3
42,2	42,4	10	18,86	19,01	3			

W. Huppers(4) gibt im Bereiche von  $\lambda = 3200-2000$  noch folgende Linien im internationalen System an.

Tabelle 3.

$\lambda$	I	$\lambda$	I	$\lambda$	I
3154,67	1 u	2560,13	1	2412,63	1 u
3063,73	2 v	45,68	1 u	2386,59	1
39,55	4	40,08	1 u	60,66	1 u
2932,60	1 u	28,57	1	49,86	1
2780,16*)	1 u	18,78*)	1 u	47,65	1
56,78*)	3 u	2479,87	1	46,64	1
53,91	1 u	78,44*)	1 u	45,51	4 v
2584,88	1 r	72,11	1 u	37,54	2 v
73,51	1	21,24	1 u	15,81	2
66,10	2 u	19,25	2 u	2230,40	1

\*) Findet sich auch in der Ringentladung.

### Das Zinkspektrum.

Auch das Zink muß für die Erregung im Rohr ziemlich erhitzt werden. Das Bogen- und Funkenspektrum sind vorhanden. Doch scheinen gegenüber dem Cadmium die Bogenlinien in der Ringentladung relativ schwächer zu sein. Es ist möglich, daß die Expositionszeit relativ geringer war. Absolut war sie für die Ultravioletten Film gleich, nämlich je eine Stunde, und für den sichtbaren Teil 40 Minuten gegenüber 30 beim Cadmium. Im Funkenspektrum dagegen wurden wieder zum Teil Linien beobachtet, die

im Funken nur die Intensität 1 aufweisen. Die Intensitätsverhältnisse sind eben in der Ringentladung durchaus andere als im Bogen und Funken.

Auch hier wurde eine große Zahl neuer Linien beobachtet, doch sind die Intensitäten derselben meistens schwach, keine mit einer Intensität über 6.

Die Serienlinien mit Ausnahme der allerschwächsten sind alle vorhanden.

Tabelle 4.

Bogen		Funken		Ringentladung		Bogen		Funken		Ringentladung	
Kayser u. Runge	I	Eder u. Valenta	I	Hagenbach u. Schu- macher	I	Kayser u. Runge	I	Eder u. Valenta	I	Hagenbach u. Schu- macher	I
6362,58 <sub>1</sub>	20	6362,58	10	6362,58	10	—	—	—	—	4894,9	I u
6239,43 <sub>1</sub>	6	—	—	—	—	—	—	4866,4	I	66,4	6
38,21 <sub>1</sub>	8	—	—	—	—	—	—	18,9 <sub>2</sub>	2 u	18,9	I
14,89 <sub>1</sub>	7	6214,76	2	6214,76	2	4810,71	10 R	10,72	10	10,71	10
6102,38 <sub>6</sub>	2	6103,58	8	6103,58	8	—	—	—	—	4753,7	I
6022	6	6021,87	6	6021,87	8	—	—	—	—	36,9	I u
5937,93 <sub>6</sub>	3	—	—	—	—	4722,26	10 R	4722,33	15	22,86	10
5894,58 <sub>1</sub>	10	5894,59	4	5894,59	7	—	—	—	—	4694,9	I
5777,240 <sub>1</sub>	6	—	—	5777,24	I	4680,38	10 R	4680,33	10	80,38	10
75,645 <sub>1</sub>	8	—	—	—	—	—	—	—	—	59,66	2 u
72,218 <sub>1</sub>	10	—	—	—	—	—	—	—	—	54,2	I u
—	—	5747,3 <sub>2</sub>	I u	—	—	30,06	8 r	—	—	30,06	10
5654,48 <sub>6</sub>	I	—	—	—	—	4298,54	2 u	—	—	4298,54	10
—	—	5579,24	2	5579,24	I	93,02	2	—	—	93,02	8
—	—	64,13	2	—	—	—	—	4148,35 <sub>2</sub>	I u	—	—
5486,19 <sub>6</sub>	I	—	—	—	—	4114 <sub>7</sub>	—	—	—	4118,5	5
—	—	5463 <sub>2</sub>	I u	—	—	—	—	—	—	12,4	4
—	—	5336,74	3	—	—	01,94	2	—	—	01,94	I
5311,939 <sub>1</sub>	4	—	—	5310,5	I u	4058,02	8	—	—	4058,02	3
10,311 <sub>1</sub>	6	—	—	—	—	19,75	4	—	—	—	—
08,714 <sub>1</sub>	8	—	—	—	—	—	—	3989,75 <sub>2</sub>	I u	—	—
—	—	5249,69	I	—	—	—	—	88,75 <sub>2</sub>	2 u	—	—
—	—	33,68	I	—	—	3966 <sub>7</sub>	—	—	—	—	—
—	—	07,0 <sub>2</sub>	I u	—	—	—	—	—	—	3965,1	2
—	—	5190,5 <sub>2</sub>	I u	—	—	—	—	—	—	34,7	3
5182,20	8 r	82,35	2	5182,20	6	—	—	14,36 <sub>2</sub>	—	14,36	2
—	—	73,4 <sub>7</sub>	I u	—	—	—	—	3883,48 <sub>2</sub>	—	3883,48	2 u
—	—	57,84	I	—	—	3880 <sub>7</sub>	—	—	—	—	—
—	—	5075,20	2	—	—	—	—	71,50 <sub>2</sub>	—	—	—
5070,16 <sub>1</sub>	0	—	—	—	—	—	—	—	—	42,4	2
69,667 <sub>1</sub>	2	—	—	5069	I u	—	—	—	—	40,7	6
68,771 <sub>1</sub>	4	—	—	—	—	—	—	13,5 <sub>3</sub>	—	—	—
—	—	5050,3	I	—	—	—	—	11,5 <sub>3</sub>	—	—	—
—	—	—	—	4998,1	2	—	—	—	—	06,0	6
—	—	—	—	90,5	2 u	3799 <sub>7</sub>	—	—	—	—	—
—	—	4970,7	I	—	—	—	—	3757,2 <sub>2</sub>	I u	—	—
4924,16 <sub>1</sub>	10	25,37	2	25,37	10	40,12	4	—	—	3740,12	I
11,808 <sub>1</sub>	10	12,97	2	12,97	10	—	—	20,7 <sub>2</sub>	I u	—	—
—	—	4897,9	I	4898,1	I	—	—	14,0 <sub>2</sub>	I u	—	—

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Bogen		Funken		Ringentladung		Bogen		Funken		Ringentladung	
Kayser u. Runge	<i>I</i>	Eder u. Valenta	<i>I</i>	Hagenbach u. Schu- macher	<i>I</i>	Kayser u. Runge	<i>I</i>	Eder u. Valenta	<i>I</i>	Hagenbach u. Schu- macher	<i>I</i>
—		3703,8 <sup>2)</sup>	1 u	—		2736,96	2 u	—		2736,96	1
—		3692,9 <sup>2)</sup>	1 u	3692,9	1	—		2719,7 <sup>3)</sup>		19,7	1
—		68,5 <sup>2)</sup>	2 u	68,5	1	12,60	8 r	12,60	4 r	12,60	8
—		61,8 <sup>2)</sup>	1 u	61,8	1	—		—		08,6	1
—		45,4 <sup>3)</sup>		—		2697,54	2 u	—		—	
—		32,2 <sup>3)</sup>		—		—		2684,90 <sup>2)</sup>	1	—	
—		23,4 <sup>3)</sup>		—		84,29	8 r	84,32	3 u	2684,29	3
—		3587,2 <sup>3)</sup>		—		70,67	6 r	70,74	2	70,67	1
3572,90	2	—		—		—		58,27	5 u	—	
—		60,8 <sup>3)</sup>		—		—		27,12	1/2	—	
—		36,8 <sup>3)</sup>		—		23,87	1 U	—		—	
—		29,8 <sup>3)</sup>		—		08,65	8 R	08,75	4 u	08,65	5
15,26	1 u	—		—		01,03	2 U	—		—	
—		09,2 <sup>3)</sup>		—		—		2592,3 <sup>3)</sup>		—	
—		3492,5 <sup>2)</sup>	1 u	—		—		89,3 <sup>3)</sup>		—	
3346,04	4	—		3346,04	8	—		85,1 <sup>3)</sup>		—	
45,62	8 R	3345,71 <sup>2)</sup>	5 r	3345,4	10	2582,57	8 R	82,63	1	2582,57	5
45,13	10 R	45,20 <sup>2)</sup>	30 C	—		—		77,00 <sup>2)</sup>	1	—	
—		—		3304,8	1	75,15	2 U	75,07	1	75,15	1
03,03	8 R	03,10 <sup>2)</sup>	10 C	02,8	10	—		71,75	2	71,70	1
02,67	8 R	02,75 <sup>2)</sup>	20 C	—		—		70,79	4	70,79	5
3282,42	8 R	3282,49 <sup>2)</sup>	100	3282,42	10	70,00	6 R	70,05 <sup>2)</sup>	1 u	70,00	3
—		56,3 <sup>2)</sup>	1 u	—		—		68,5 <sup>2)</sup>	1 u	—	
—		38,7 <sup>3)</sup>		—		67,99	6 r	—		67,99	2
—		34,4 <sup>2)</sup>		—		—		66,3 <sup>2)</sup>	1 u	—	
—		—		3171,3	2	—		65,85 <sup>2)</sup>	1 u	—	
3075,99	8 R	3076,03 <sup>2)</sup>	5	3075,99	10	62,70	2 U	—		62,70	1
72,19	10 R	72,23 <sup>2)</sup>	10 r	72,19	10	58,03	8	58,20	10	58,03	10
35,93	10 R	36,00 <sup>2)</sup>	5 r	35,93	10	—		47,9 <sup>2)</sup>	1 u	—	
—		24,1 <sup>3)</sup>		24,1	2	—		46,66 <sup>2)</sup>	1	—	
18,50	8 r	18,53 <sup>2)</sup>	3 r	18,50	8	—		44,50	2	—	
—		2996,7 <sup>3)</sup>		—		42,53	6 r	—		42,53	1
—		59,5 <sup>3)</sup>		2956,5	2	—		35,0 <sup>3)</sup>		—	
—		—		35,3	1	—		32,3 <sup>3)</sup>		—	
—		—		31,4	1	30,34	2 r	—		30,34	1
2913,63	4	—		13,63	1	—		27,29	3	27,29	1
—		—		02,1	4	—		22,29	2	22,29	1
—		2887,5 <sup>2)</sup>	1 u	—		—		—		16,7	1
—		83,9 <sup>2)</sup>	1 u	—		16,00	6 U	15,85	3 u	16,00	3
—		57,8 <sup>2)</sup>	1 u	—		—		15,2 <sup>2)</sup>	1	15,2	1
—		—		2804,7	2	—		—		11,8	1
2802,11	4 R	—		—		—		09,21	3	09,21	2
00,90	7 R	01,15 <sup>2)</sup>	10 r	—		02,11	4	02,20	10	02,11	10
00,17	8 R	—		00,5	10	—		2497,0 <sup>3)</sup>		—	
2781,33	4 v	2783,0 <sup>2)</sup>	3 u	2783,33	4	—		96,2 <sup>2)</sup>	1 u	—	
—		79,4 <sup>2)</sup>	1	—		—		95,8	1 u	—	
—		79,1 <sup>2)</sup>	1	—		—		94,75	1 u	—	
71,05	6 R	—		2771,0	10	2493,67	4 u	—		—	
70,94	8 R	71,02	10 r	62,0	1	91,67	6 u	92,21	2	2492,21	5
—		—		56,53	8	—		91,41	2	91,67	2
56,53	6 R	56,58	6 r	54,4	1	—		90,92	1	—	
—		—		—		—		88,87	1	—	
51,49	2 v	52,58	3 R	—		—		87,08	3	87,08	1



Tabelle 4 (Fortsetzung).

Bogen		Funken		Ringentladung		Bogen		Funken		Ringentladung	
Kayser u. Runge	I	Eder u. Valenta	I	Hagenbach u. Schu- macher	I	Kayser u. Runge	I	Eder u. Valenta	I	Hagenbach u. Schu- macher	I
—		2486,29	I	2486,29	I	—		—		2422,8	I
—		84,69	1/2	84,69	I	—		2420,7 <sup>8)</sup>		—	
—		—		81,6	I	—		18,95	4	18,95	2
2479,85	4 r	80,30	3	79,85	I	2415,54	I U	—		15,54	I
—		78,60	3	78,60	3	07,98	I U	08,77	2	08,4	I
—		—		75,4	I	—		—		06,9	I
—		—		75,3	I	—		05,23	1/2	05,23	I u
—		73,52	I	73,52	I	—		04,98	I	04,98	2
—		—		72,8	I	—		2398,7 <sup>8)</sup>		—	
—		—		72,0	I	—		96,8 <sup>2)</sup>	I u	—	
69,72	2 r	68,3 <sup>3)</sup>		69,72	2	2393,88	8	93,35 <sup>2)</sup>	I u	2393,88	I
—		—		67,7	I	—		90,24	2	90,24	4
—		67,23	3 u	67,23	I	—		—		85,3	I
63,47	4 U	63,54	U	63,47	2	—		84,34	1/2	84,34	I
—		62,07	I	62,07	I	—		—		83,9	I
—		60,32	1/2	60,32	I	—		82,8 <sup>8)</sup>		—	
57,72	I r	—		—		—		76,6 <sup>2)</sup>	I u	—	
—		—		55,3	I	—		71,6 <sup>2)</sup>	I u	—	
—		—		54,6	2	—		67,8 <sup>8)</sup>		—	
49,76	I	50,48	2	50,48	I	—		48,7 <sup>3)</sup>		48,7	I
—		—		—		—		46,80	I	46,80	2
—		47,35 <sup>2)</sup>	I	—		—		—		44,3	I
—		45,61	3	45,61	I	—		—		37,9	I
—		45,2 <sup>2)</sup>	I	—		—		29,3 <sup>8)</sup>		—	
—		42,18	4	42,18	2	—		17,9 <sup>2)</sup>	I u	17,9	I
—		—		40,7	I u	—		17,53	1/2	—	
39,94	4 U	—		39,94	I	—		—		16,5	2
—		—		39,1	I	—		15,0 <sup>8)</sup>		15,0	I
—		38,43	2	38,43	I	—		13,95	1/2	13,95	I
—		37,77	1/2	—		—		12,97 <sup>2)</sup>	I	12,97	5
—		—		35,3	I	—		08,08	1/2	09,2	I
—		34,48	I	34,48	I u	—		07,90	1/2	—	
—		33,73	I	33,73	I	—		00,60	1/2	00,60	I
—		—		32,7	I	—		2296,90	2	2296,90	2
—		—		31,9	I	—		—		94,9	I
30,74	I u	—		30,74	I	—		—		90,0	I
27,05	I u	27,22	5	27,22	2	—		88,08	2	88,08	2
—		—		25,8	I	—		—		83,2	I
—		—		24,5	I	—		65,40	2	65,40	2
—		—		24,2	3	—		65,08	3	65,08	8
—		23,54	2	23,54	I u	—		52,87		52,87	4

W. Huppers (4) findet im Bogen im Bereiche von  $\lambda$  3200—2000 eine Anzahl neue Linien, die in der Ringentladung nicht gefunden werden konnten.

Es sind dies folgende im internationalen System angegebenen Wellenlängen.

Tabelle 5.

$\lambda$	$I$	$\lambda$	$I$	$\lambda$	$I$
3186,24	I u	2534,26	I u	2329,94	I u
3047,19	I u	2428,80	I u	00,77	I u
19,92	I	2345,55	I	2289,92	I u
2732,15	I	37,32	I	46,88	2
29,30	2				

Die im Zn-Spektrum der elektrodenlosen Ringentladung neu auftretenden Linien mit ihren Intensitäten sind:

Tabelle 6.

Internat. System	Rowland-sches Syst.	$I$	Internat. System	Rowland-sches Syst.	$I$	Internat. System	Rowland-sches Syst.	$I$
4997,9	4698,1	2	2931,3	2931,4	I	2439,0	2439,1	I
90,3	90,5	2 u	02,0	02,1	4	35,2	35,3	I
4897,9	4898,1	I	2804,6	2804,7	2	32,6	32,7	I
4753,5	4753,7	I	2761,9	2762,0	I	31,8	31,9	I
36,7	36,9	I u	54,3	54,4	I	25,7	25,8	I
4694,9	4695,1	I	08,5	08,6	I	24,4	24,5	I
59,6	59,8	2 u	2516,6	2516,7	I	24,1	24,2	3
54,0	54,2	I u	11,7	11,8	I	22,7	22,8	I
4112,2	4112,4	4	2481,5	2481,6	I	06,8	06,9	I
3964,9	3965,1	2	75,3	75,4	I	2385,2	2385,3	I
34,5	34,7	3	75,2	75,3	I	83,8	83,9	I
3842,2	3842,4	2	72,7	72,8	I	44,2	44,3	I
40,5	40,7	6	71,9	72,0	I	37,8	37,9	I
05,8	06,0	6	67,6	67,7	I	16,4	16,5	2
3304,7	3304,8	I	55,2	55,3	I	2294,8	2294,9	I
3171,2	3171,3	2	54,5	54,6	2	89,9	90,0	I
2935,2	2935,3	I	40,6	40,7	I u	83,1	83,2	I

**Zusammenfassung.**

Es wird an Hand ausführlichen Tabellenmaterials für die Elemente Zink und Cadmium gezeigt, daß das Spektrum der elektrodenlosen Ringentladung im allgemeinen weder mit dem Funkenspektrum noch mit dem Bogenspektrum übereinstimmt, sondern daß es vielmehr die Funken und Bogenlinien zugleich enthält.

Die Intensitäten im Ringspektrum sind zum Teil durchaus verschieden von denen im Bogen- und Funkenspektrum. Eine

namhafte Anzahl neuer Linien mit teilweise recht bedeutenden Intensitäten sind sowohl für Cd als für Zn im Ringspektrum neu gefunden worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß auch das Bandenspektrum unter geeigneten Versuchsbedingungen entstehen kann.

#### Literatur.

- 1) A. Hagenbach und W. Frey, Spektroskopisches über elektrodenlose Ringentladung durch elektrische Schwingungen. *Phys. Zeitschr.* **18.** 544—547. 1917.
- 2) J. de Kowalski, Sur les differents spectres du mercure, du cadmium et du zinc. *C. R.* **158.** 788—789. 1914.
- 3) H. Kayser, *Handbuch der Spektroskopie*, Bd. V, 263—284.
- 4) W. Huppers, Neue Messungen der Bogenspektren einiger Metalle unterhalb  $\lambda = 3200$ . *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **13.** 46—88. 1914.
- 5) H. Kayser, l. c., Bd. VI, 858 u. 1018.

Basel, Juli 1919.

(Eingegangen am 19. Juli 1919.)

### **Das Zinkbandenspektrum in der elektrodenlosen Ringentladung.**

Von

A. Hagenbach und H. Schumacher.

Wie schon in der vorstehenden Abhandlung über das Linienspektrum des Cadmiums und des Zinks in der elektrodenlosen Ringentladung bemerkt wurde, tritt beim Zink neben dem Linienspektrum auch das Bandenspektrum auf. Wir haben zwei Aufnahmen, die eine mit einem starkdispargierenden Glasprisma mit konstanter Ablenkung, die andere mit drei Quarzprismen gemacht. Von 4895—4195 überdecken sich die Aufnahmen und in der Tabelle ist für die dort liegende Bande der Mittelwert aus beiden

Messungen genommen. Die Dispersion auf der Platte (Glasoptik) war größer, aber die Linien etwas unschärfer, so daß die beiden Messungen dieselbe Genauigkeit besitzen. Unterhalb 4195 ist nur die Filmaufnahme (Quarzoptik) verwendet.

Als Vergleichsspektrum diente der Eisenbogen zwischen Eisenstäben mit 4 Ampère Gleichstrom. Die Wellenlängen wurden graphisch zwischen den Eisenlinien interpoliert, wobei die Werte des internationalen Systems nach Kayzers Handbuch benutzt wurden. Unsere Zahlen sind auf 0,1 Å. angegeben. Die Ausmessung einer einzigen Aufnahme mit linearer Interpolation gibt nach unseren Versuchen keine größere Genauigkeit. Unsere Zahlen sind verglichen mit den Daten von Howson<sup>(1)</sup> durchweg kleiner, was erklärlich ist, weil Howson die Rowlandschen, wir aber die internationalen Wellenlängen für das Eisenspektrum verwendet haben.

Die elektrischen Bedingungen zur Erzeugung der elektrodenlosen Ringentladung sind dieselben wie beim Linienspektrum\*).

Bis jetzt liegen für den langwelligen Teil von 4600—4300 keine Messungen vor, für die Gegend unterhalb 4300 solche von Howson<sup>(1)</sup>, von Hartley und Ramage<sup>(2)</sup> und von Morse<sup>(3)</sup>. Die ersten sind, weil sie mit Gitter aufgenommen sind, die genauesten.

Howson hat ihre Aufnahmen mit dem Vakuumbogen zwischen Messingelektroden gewonnen.

Ferner fehlen Messungen unterhalb 4100. Auf unserer Aufnahme im Ultravioletten lassen sich noch deutlich Kanten bei 3592,1 und 3587,5 erkennen, von denen Serien ausgehend bis unter 3470 verfolgt werden können, wo sie dann in den Wasserbanden untergehen.

Reismann<sup>(4)</sup> stellt gestützt auf eigene Aufnahmen die schon von Morse angegebenen Kanten im Bereich von 4250—3850 in Frage, indem er diese durch zufällige Linienanhäufungen vorgetauscht, zu erklären sucht. In der Tat ist es in dem ungeheuren Liniengewirr, wie es in der Gegend von 4000—3770 auftritt, sehr schwer mit Sicherheit zu entscheiden, ob Kanten oder Linienanhäufungen vorliegen. Demgegenüber glauben wir aber doch bei

---

\*) Vergleiche vorige Abhandlung.

3592,1 und 3587,5 Kanten bestätigen zu können, bestärkt durch die Tatsache, daß der Bau dieser dem jener bei 4300,5 und 4242,0 ähnlich erscheint. Die in der Gegend von 3590 liegenden Kanten konnte Reismann nicht finden, da seine Photographie nur bis 3900 reichte.

Reismann gruppiert die Kanten in zwei zusammengehörige Kantenpaare, nämlich 4362, 4301,5, dann 4250, 4228, wobei er je die ersten als Vorläufer der kürzeren Hauptkante bezeichnet. Er erhärtet dies durch einen Vergleich mit den Bandenspektren von Cadmium und Quecksilber, bei denen eine ähnliche Gruppierung sehr scharf hervortritt. Wir finden die Kanten bei 4326,2; 4300,5 und 4258,0; 4240,0, und führen die von Reismann angegebenen beiden letzten Kanten als Linien mit den Wellenlängen 4249,6 und 4228,3 an.

Gallenkamp(5) gibt ein Photogramm des Zinkbandenspektrums, auf dem sich Bandenlinien bis etwa 3750 erkennen lassen. Als einzige Kante nennt er 4300.

Hartley und Ramage geben in ihrer oben erwähnten Publikation ein kontinuierliches Spektrum von 4900—4600 an. Auch auf unseren Aufnahmen findet sich dasselbe. Der kontinuierliche Grund ist so stark, daß außer dem Zinktriplekt, das in dieser Gegend liegt, nur wenige schwach angedeutete Bandenlinien oder Kanten wahrgenommen werden können. Jedenfalls konnten die Kanten der in diesem Gebiet beginnenden langen Banden, aus mehreren Linienserien bestehend, nicht festgelegt werden.

Folgende Tabelle gibt die von uns gemessenen Banden, verglichen mit den bis jetzt vorliegenden Daten anderer Autoren. Neben jeder Linie ist die geschätzte Intensität angegeben.

Es bedeutet

i schwach,  
IO stark.

Die weiteren Bezeichnungen bedeuten:

u unscharf,  
U sehr unscharf,  
R umgekehrt  
r nach Rot unscharf,  
v nach Violett unscharf,  
br breit.

Howson	Hartley und Ramage	Morse	Hagenbach und Schumacher Internat.	I	Bemerkungen
—	—	—	4894,9	1 u	br
—	—	—	4753,5	1 u	
—	—	—	36,5	1 u	
—	—	—	4694,9	1 u	
—	—	—	69,3	1 u	
—	—	—	59,6	1 u	
—	—	—	54,0	1 u	
—	—	—	13,6	1 u	
—	—	—	08,2	1 u	
—	—	—	4596,2	2	br
—	—	—	90,0	2	br
—	—	—	84,1	1 u	
—	—	—	79,4	1 u	
—	—	—	75,8	1	
—	—	—	71,4	1	
—	—	—	68,1	1	
—	—	—	66,7	1 u	
—	—	—	62,4	4	
—	—	—	56,1	2	
—	—	—	49,8	2	
—	—	—	41,8	4	
—	—	—	37,0	5	
—	—	—	32,7	1	
—	—	—	30,0	3	
—	—	—	25,8	1	
—	—	—	22,6	3	
—	—	—	20,1	1	
—	—	—	16,5	2	
—	—	—	13,7	2	
—	—	—	08,2	3	
—	—	—	04,4	2	
—	—	—	02,7	3	
—	—	—	4499,6	4	
—	—	—	95,1	3	
—	—	—	92,8	1	
—	—	—	86,8	2	
—	—	—	80,3	2	
—	—	—	76,8	1	
—	—	—	73,2	2 u	
—	—	—	67,2	1 u	
—	—	—	61,0	1 u	
—	—	—	58,0	2	
—	—	—	55,7	2	
—	—	—	48,3	2	
—	—	—	45,0	3	
—	—	—	41,6	2	
—	—	—	38,4	1	
—	—	—	33,8	1	
—	—	—	30,9	2	
—	—	—	26,8	3 u	
—	—	—	21,7	2	
—	—	—	17,8	1	
—	—	—	13,3	7	
—	—	—	09,6	2	

Howson	Hartley und Ramage	Morse	Hagenbach und Schumacher		Bemerkungen
			Internat.	I	
—	—	—	4408,0	1	
—	—	—	03,3	2 u	
—	—	—	00,4	3 u	
—	—	—	4396,7	1	
—	—	—	91,9	1	
—	—	—	88,3	1	
—	—	—	85,1	2 u	
—	—	—	81,0	2	
—	—	—	76,2	2 u	
—	—	—	70,3	2 u	
—	—	—	67,3	1 u	
—	—	—	63,6	1	
—	—	—	58,4	6	
—	—	—	52,0	2	
—	—	—	48,9	2	
—	—	—	46,3	1	
—	—	—	40,6	3 u	
—	—	—	34,7	1	
—	—	—	31,2	1	
—	—	4325	26,2 <sup>1)</sup>	4	<sup>1)</sup> Kante
—	—	—	13,8	2 u	
4300,959	4302	4299	00,5 <sup>2)</sup>	7	<sup>2)</sup> Kante
4297,322 <sup>3)</sup>	—	—	—	—	<sup>3)</sup> Sollte wohl 4398,322 heißen!
97,541	—	—	—	—	
95,965	—	—	—	—	
94,687	—	—	—	—	
93,135	—	—	—	—	
91,430	—	—	—	—	
89,329	—	—	4292,2	4	
86,987	—	—	88,3	3	
84,333	—	—	85,8	3	
81,436	—	—	83,1	3	
78,328	—	—	80,3	4	
77,806	—	—	—	—	
74,909	—	—	77,0	3	
70,997	—	—	74,0	3	
67,156	—	—	70,1	3	
—	—	—	67,2	3	
—	—	—	65,1	2	
63,127	—	—	62,9	3	
58,857	—	—	—	—	
58,310	4259	—	58,0 <sup>4)</sup>	4	<sup>4)</sup> Kante
57,728	—	4256,9	—	—	
54,396	55	52,5	54,0	4	
49,609	50	47,8	49,6	4	
44,579	—	42,4	44,3	3	
39,315	40	37,8	40,0 <sup>5)</sup>	4	<sup>5)</sup> Kante
37,658	—	—	—	—	
35,919	—	—	—	—	
33,094	34	32,2	33,1	4	
30,226	29	—	30,3	2	
28,002	27	26,7	28,3	4	
24,987	24	—	24,9	3 u	
22,014	—	—	23,8	1	

Howson	Hartley und Ramage	Morse	Hagenbach und Schumacher		Bemerkungen
			Internat.	I	
4221,653	—	—	4221,6	4	
18,121	4219	4220	18,0	4	
—	16	16,1	15,0	2 br	
14,136	11	12,9	13,9	3	
09,874	—	—	—	—	
09,188	08	08,3	09,3	4	
05,277	03	03,9	05,0	4	
00,454	4197	4199,6	00,3	4	
4195,288	92	93,7	4194,9	4	
89,745	—	—	89,7	2	
—	86	87,6	86,7	2	
—	80	82,4	83,4	2	
—	74	76,5	77,9	2	
—	—	70,1	71,0	2	
—	—	63,2	65,1	2	
—	53	—	56,9	2	
—	47	—	48,0	2	
—	39	—	42,0	1	
—	—	—	36,0	3	
—	30	—	29,7	1	
—	27	—	25,0	1	
—	19	—	18,5	5	
—	13	—	12,2	4	
—	—	—	04,4	1	
—	—	—	01,4	1	
—	—	—	4097,9	2	
—	—	—	91,9	1	
—	—	—	88,6	1	
—	—	—	83,5	1	
—	—	—	77,2	4	
—	—	—	47,0	1	
—	—	—	36,9	1	
—	—	—	31,8	1	
—	—	—	27,3	1	
—	—	—	17,2	1	
—	—	—	13,4	1	
—	—	—	3982,9	1	
—	—	—	78,6	1	
—	—	—	77,0	1	
—	—	—	75,2	1	
—	—	—	73,6	1	
—	—	—	71,5	2	
—	—	—	54,6	2	
—	—	—	48,2	1	
—	—	—	34,6	1	
—	—	—	28,0	1	
—	—	—	23,9	1	
—	—	—	17,6	1	
—	—	—	15,2	1	
—	—	—	13,7	2	
—	—	—	10,3	1	
—	—	—	07,7	1	
—	—	—	02,3	2 r br	
—	—	—	3894,27	1	



Hagenbach und Schumacher		Bemerkungen	Hagenbach und Schumacher		Bemerkungen
Internat.	I		Internat.	I	
3885,3	I		3611,6	6	
83,1	I r br		05,6	I	
73,7	I		3597,9	I u	
67,7	I		92,1 <sup>2)</sup>	I	<sup>2)</sup> Kante
63,6	I		87,5 <sup>3)</sup>	I	<sup>3)</sup> Kante
60,3	I		34,6	5	
56,4	I u		27,8	I	
50,1 <sup>1)</sup>	I br	<sup>1)</sup> Morse 3848	26,3	I	
42,2	2 u		01,1	I	
40,4	4 u		3499,3	3	
3750,8	I		97,8	I	
39,4	I		94,9	3	
3672,0	I u		93,7	I	
61,8	I		89,5	I	
54,2	I		85,7	I	
49,6	4		82,3	I	
39,3	3		78,2	I	
21,3	I		73,2	I	
17,9	I		69,5	I	
14,0	3				

Außer diesen in der Tabelle angegebenen Daten liegen noch einzelne Messungen von anderen Autoren vor. So finden nach Kaysers Handbuch (6):

Pospielow die Kanten: 4303 und 424.

Jones: 446, 4302, 4260 4240.

Kalähne: 4315 und 425.

Basquin: 4300—4050.

Fowler u. Payn: 4300.

Janicki: 430, 425, 423.

Pollock: 430—410.

#### Literatur.

- 1) Emily E. Howson, *Astrophys. Journ.* **36.** 292. 1912.
- 2) W. N. Hartley u. H. Ramage, *Trans. Roy. Soc. Dublin* (2) **7.** 339. 1902.
- 3) H. W. Morse, *Astrophys. Journ.* **19.** 162. 1904.
- 4) B. Reismann, *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **13.** 295. 1914.
- 5) W. Gallenkamp, *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **5.** 209. 1907.
- 6) H. Kayser, *Handbuch der Spektroskopie*, Bd. VI, S. 862.

Basel, Juli 1919.

(Eingegangen am 19. Juli 1919.)

## Messungen im Bogenspektrum des Eisens nach dem internationalen System unterhalb $\lambda$ 2373.

Von

H. Schumacher.

Als Normalspektrum für Wellenlängenmessungen nach dem internationalen System (I. A.) ist durch die Bestimmungen von sekundären und tertiären Normalen nach den Richtlinien der „International Union for Cooperation in Solar Research“<sup>(1)</sup> dasjenige des Eisenbogens gegeben. Die genannte internationale Vereinigung unterscheidet bekanntlich drei Arten von Normalen. Einmal eine Normale erster Ordnung, das ist die rote Cadmiumlinie mit  $\lambda$  6438, 4696 (bei  $15^{\circ}$  und 760 mm Druck), wie sie von Benoît, Fabry und Perot<sup>(2)</sup> und andererseits von Michelson<sup>(3)</sup> gemessen worden ist, dann die Normalen zweiter Ordnung, das sind Linien des Eisenbogens, die durch Interferenzmethoden an die Cadmiumlinie angeschlossen sind und in Abständen von etwa 50 Å. über das Spektrum verteilt liegen. Solche sekundäre Normalen wurden bestimmt von Fabry und Buisson<sup>(4)</sup>, Eversheim<sup>(5)</sup> und Pfund<sup>(6)</sup> und sind 1911 und 1914 veröffentlicht worden<sup>(7)</sup>. Endlich kommen dazu die Normalen dritter Ordnung. Dies sind mit Gitteraufnahmen gewonnene, durch Interpolation zwischen den Normalen zweiter Ordnung ermittelte Eisenlinien, deren Abstände nicht über 10 Å. betragen sollen. Die bis jetzt vorliegenden, nach den Richtlinien der internationalen Union für Sonnenforschung ausgeführten Bestimmungen von tertiären Normalen, seien mit den entsprechenden Meßbereichen und Literaturfundorten hier zusammengestellt.

H. Kayser:	4118—6494	Ztschr. f. wiss. Phot. <b>9</b> . 173—185. 1911. Astrophys. Journ. <b>32</b> . 217—225. 1910.
St. John u. L. W. Ware:	4127—6494	Astrophys. Journ. <b>36</b> . 14. 1912; <b>38</b> . 5. 1913.
F. Goos:	4282—6494 3370—4233	Ztschr. f. wiss. Phot. <b>11</b> . 1—12. 305—366. 1912. Astronom. Nachr. <b>199</b> . 33—44. 1914.
K. Burns:	2373—5434 5434—8822	Ztschr. f. wiss. Phot. <b>12</b> . 207—235. 1913. Ztschr. f. wiss. Phot. <b>13</b> . 235—244. 1914. Ferner auch Lick. Obs. Bull. <b>8</b> . 27. 1913.
L. Janicki:	4282—4902	Ztschr. f. wiss. Phot. <b>13</b> . 173—185. 1914.

- H. Viefhaus: 2987—4118 Ztschr. f. wiss. Phot. **13**, 209—264. 1914.  
(Diss. Münster 1913.)
- J. Lang: 5360—5660 Ztschr. f. wiss. Phot. **15**, 223—252. 1916.  
2400—3330 (Diss. Bonn 1914.)
- S. Hoeltzenbein: 2987—4315 Ztschr. f. wiss. Phot. **16**, 225—253. 1917.  
4859—5658 (Diss. Münster 1916.)
- K. Burns u. W. F. Meggers: 2851—3701 Bull. Bur. Stand. **12**, 179—205. 1915.
- K. Burns, W. F. Meggers u. W. Merrill: 3233—6750 Bull. Bur. Stand. **13**,  
245—272. 1916.

Die beiden zuletzt angeführten Publikationen enthalten nicht eigentlich Normalen dritter, sondern zweiter Ordnung. Burns(8) hat schon früher gestützt auf seine Untersuchungen die Ansicht geäußert, daß zur Erreichung der größtmöglichen Genauigkeit die Normalen dritter durch die zweiter Ordnung ersetzt werden müssen, und hat in der Folge nach der Methode von Fabry und Buisson in dem angegebenen Bereiche sekundäre Normalen in Intervallen von 10—15 Å. bestimmt. Ich habe sie nur im Interesse der vollständigen Zusammenstellung des gesamten Zahlenmaterials hier angeführt.

Unterhalb  $\lambda$  2373, wo der Eisenbogen nur noch schwächere Linien aufweist, müssen die Spektren anderer, im Ultraviolett linienreicher Elemente herbeigezogen werden. Solche sind beispielsweise von J. M. Eder(9), W. Huppers(10) u. a. in I. Å. bis an die Grenzen der Durchlässigkeit in Luft für eine große Anzahl von Elementen gemessen. In Fällen, wo sich eine auszumessende Aufnahme mit Eisen als Normalspektrum bis unter 2373 erstreckt, wird es zum mindesten bequem sein, letzteres mit einer für gewöhnlich hinreichenden Genauigkeit auch in diesem unteren Gebiet zu kennen. Dies namentlich dann, wenn eine Neuaufnahme mit einem anderen Vergleichsspektrum mit experimentellen Schwierigkeiten und beträchtlichem Zeitaufwand verbunden ist. Verfasser hat in Gemeinschaft mit A. Hagenbach(11) einige Spektren der elektrodenlosen Ringentladung ausgemessen, die sich bis unter  $\lambda$  2200 erstreckten. Das Vergleichsspektrum war Eisen. Um für diese unterste Gegend einigermaßen zuverlässige Werte zu erhalten, war, wenn eine weitere Aufnahme mit einem anderen Normalspektrum vermieden werden sollte, zuerst die Ausmessung des Eisenbogens in diesem untersten Gebiet notwendig, um so mehr, da Kayser(12) in seinen Tabellen der Eisenlinien diese nur bis 2212, und mit einer zum Teil nur auf  $\frac{1}{10}$  Å. angegebenen Genauigkeit angibt. Im nachfolgenden

seien die Resultate meiner Messungen, die ich auf die Anregung von Herrn Prof. Hagenbach unternommen habe, mitgeteilt.

### Die Apparate und Aufnahmen.

Die Spektrogramme wurden aufgenommen mit einem nach den Angaben von A. Hagenbach von der Firma O. Toepfer & Sohn in Potsdam hergestellten Spektrographen. Als Lichtquelle diente den Vorschriften der internationalen Union für Sonnenforschung gemäß ein Eisenbogen von 220 Volt und 4 Ampère. Der axiale Teil der Mitte des etwa 6 mm langen, vertikalen Bogens wurde mit einer Quarzlinse auf den Spalt projiziert.

Als Vergleichsspektrum, das mir die zur Ausmessung nötigen Normalen lieferte, benutzte ich das des Kupfer-, Silber- und Nickelbogens und -Funkens. Um allfällige, durch Temperatureinflüsse oder Erschütterungen verursachte Verschiebungen, zwischen dem Eisen- und dem Vergleichsspektrum zu vermeiden, war eine Elektrode aus Eisen, die andere aus dem Vergleichsmetall, also Cu, Ag oder Ni. Während jeder Aufnahme wurden nach je 4 Sekunden die Pole gewechselt. Zur bequemen Orientierung über die Zugehörigkeit der Linien habe ich jeweils drei zum Teil übereinandergreifende Spektren aufgenommen, in der Weise, daß etwa oben das Spektrum des Vergleichsmetalles, z. B. Cu, in der Mitte der Cu-Fe-Bogen und unten der reine Fe-Bogen durch geeignete Spaltabblendung zur Abbildung gelangte.

Ein Teil der Spektrogramme wurde mit einem Quarzprisma und zwei Zeißachromaten auf gewöhnlichen Lumièreplatten, ein anderer Teil mit drei Quarzprismen auf Film aufgenommen, der in der Bildfläche aufgespannt war. Die Expositionsdauer variierte von fünf Sekunden bis fünf Minuten. Entwickelt wurden Film und Platten in gekühltem Glycinentwickler.

### Die Ausmessung und Interpolation.

Aus einer größeren Anzahl Aufnahmen wurden die besten ausgewählt und im Meßmikroskop des hiesigen Institutes ausgemessen. Dieses ebenfalls von der Firma O. Toepfer & Sohn in Potsdam nach den Angaben von A. Hagenbach hergestellte Instrument, besitzt eine Mikrometerschraube von  $\frac{1}{2}$  mm Ganghöhe, so daß auf der in 100 Teile geteilten Trommel  $\frac{1}{200}$  mm abgelesen und

$\frac{1}{2000}$  mm geschätzt werden können. Ausgemessen wurden drei Platten und sechs Film, wovon jedoch zur endgültigen Berechnung der Wellenlängen nur drei Film benutzt wurden. Die Messungen der mit nur einem Quarzprisma aufgenommenen drei Platten zeigten untereinander Abweichungen von zum Teil über  $\frac{5}{100}$  A., so daß an eine Benutzung dieser Daten nicht zu denken war. Da jede Platte ein anderes Bezugsspektrum besaß (Ag, Cu, Ni), so leisteten sie immerhin bei der Entscheidung über die Existenz und Zugehörigkeit der Linien gute Dienste. Aus dem gleichen Grunde habe ich von der Berechnung drei weitere Messungen auf Film ausgemerzt. Die Übereinstimmung dieser drei Messungen war, trotzdem die Aufnahmen mit drei Quarzprismen erfolgte, eine durchaus ungenügende. Dies mag einmal davon herrühren, daß hier als Vergleichsspektren die des Funkens von Ag, Cu und Ni benutzt wurden, deren Linien recht unscharf waren und eine genaue Einstellung erschwerten, dann waren dies auch meine ersten genauen spektroskopischen Messungen und erreichten deshalb naturgemäß nicht die größtmögliche Genauigkeit.

So wurden schließlich nur drei Messungen auf drei verschiedenen Film, wovon zwei Cu und einer Ni als Bezugsspektrum besaßen, zur Auswertung der Daten benutzt.

Als Normalen für Cu habe ich die auf einige Tausendstel Angström genau angegebenen Messungen von K. Hasbach(13), für Ni, die die gleiche Genauigkeit beanspruchenden Zahlen von S. Hamm(14) benutzt. Das für die anderen Aufnahmen benutzte Zahlenmaterial für Ag entnahm ich den Messungen von J. Frings(15).

Jede Aufnahme wurde einmal durchgemessen, wobei die Normalen mindestens je viermal, die übrigen Linien zweimal eingestellt wurden. Das arithmetische Mittel wurde als „Ablesung“ notiert.

Die Wellenlängen der Fe-Linien wurden durch graphische Interpolation auf Millimeterpapier ermittelt. Die „Ablesungen“ wurden als Abszissen, die Wellenlängen als Ordinaten aufgetragen. Zwischen zwei nahe genug liegenden Normalen wurde linear interpoliert. Bei weiter auseinanderliegenden Normalen, wie dies bei Cu der Fall ist, wurden, je nach dem Abstand der Linien, durch quadratische Interpolation ein bis drei Punkte berechnet, die eingetragen und zwischen den so erhaltenen Punkten graphisch linear interpoliert. Ob und wieviele solche rechnerisch ermittelte Punkte nötig waren, damit die Differenz zwischen den graphisch-linear und den rechnerisch durch quadratische Interpolation ermittelten Wellenlängen

kleiner war als  $\frac{1}{100}$  A., d. h. kleiner als der Ablesungs- und Zeichnungsfehler, wurde zuerst durch Rechnung bestimmt.

Die wiederholten Einstellungen auf je eine Linie mit den Meßmikroskop stimmten, wie sich im Laufe der Messungen ergab, im Durchschnitt auf 2—3 Zehntel Skalenteile der Trommelablesung überein. Ein solcher Skalenteil war bei der graphischen Auftragung gleich 1 mm, die geschätzten Zehntel wurden mit der Lupe (schätzungsweise) eingetragen. In der Ordinatenrichtung war 1 A. gleich 1 cm. Die Dispersion des Spektrographen mit drei Prismen ist so, daß in der Gegend  $\lambda$  2200 auf 1 mm 5 A. kommen. Es verursachte bei der beschriebenen Darstellung ein Einstellungsfehler von  $\frac{3}{10}$  Skalenteil einen Fehler von  $\frac{1}{100} - \frac{2}{100}$  A. Daß die Einstellungsfehler auch wirklich innerhalb  $\frac{3}{10}$  Skalenteil liegen, hat sich, wie schon bemerkt, mit Ausnahme ganz schwacher oder sehr unscharfer Linien, im Laufe der Messungen ergeben. Zu diesem in der ungenauen Einstellung im Meßmikroskop bedingten Fehler kommt noch derjenige, der aus der unvollkommenen Zeichnung, dem Papierfehler und der Ablesung bei der Interpolation entspringt. Ich schätze ihn kleiner als  $\frac{2}{100}$  A., so daß der durchschnittliche Fehler meiner Messungen kleiner als  $\frac{3}{100}$  A. sein dürfte.

Dieser Fehlerabschätzung entsprechen auch die Messungen. Von einzelnen wenigen Ausnahmen abgesehen, stimmen die endgültig zur Berechnung der Wellenlängen benutzten drei Film bis auf  $\frac{3}{100}$  A. durchwegs überein. Ich bemerke, daß die Nickelnormalen hier so eng liegen, daß sich eine rechnerische Bestimmung dazwischenliegender Punkte erübrigt, und daß eine innerhalb der oben angegebenen Grenze liegende Übereinstimmung der verschiedenen Filme vorliegt.

Aus den drei Messungen habe ich das arithmetische Mittel genommen. Eine Ausnahme besteht nur für das Gebiet von 2270 bis 2290, wo ich nur die Messungen von zwei Film benutzt, die dritte Zahlenreihe unberücksichtigt gelassen habe. Der eine Film mit Cu als Vergleichsspektrum zeigte in diesem Gebiete nämlich sowohl gegen den zweiten Cu-Fe-, wie gegen den Ni-Fe-Film Abweichungen bis zu  $\frac{8}{100}$  A., währenddem die anderen beiden sehr gut übereinstimmen. Da die übrige Übereinstimmung sonst durchweg gleichmäßig gut ist, muß offenbar eine kleine Verzerrung im Film vorliegen, und dürfte die Ausmerzung dieser Stelle unbedenklich sein.

Für Messungen, die große Genauigkeit beanspruchen, dürften

diese Zahlen von beschränktem Wert, zur schnellen Orientierung dagegen vielleicht doch dann und wann erwünscht sein. Dies namentlich deshalb, weil das Bogenspektrum des Eisens leicht in einigen Sekunden mit dem Prismenspektrograph erhalten werden kann, und es bis 2100 viel linienreicher ist als etwa das Kupfer- oder Ag-Spektrum.

Natürlich habe ich nicht unversucht gelassen, das Eisenspektrum dieser Gegend mit dem Gitter unseres Institutes von 3 m Krümmungsradius aufzunehmen, womit eine wesentlich größere Genauigkeit gesichert gewesen wäre. Aber trotz Expositionszeiten bis zu zwei Stunden sind unterhalb  $\lambda$  2327 nur andeutungsweise und wenige Linien erschienen.

### Die Tabellen.

Die Tabellen enthalten zum Vergleich die von Kayser in seiner Tabelle der Eisenlinien angegebenen Linien. Die Übereinstimmung darf als für die vorliegenden Verhältnisse gut bezeichnet werden.

Die Bezeichnungen sind die von Kayser l. c. gebrauchten. Einzelne Linien, die nicht dem Eisen angehören, die ich aber auf allen Aufnahmen gefunden habe, sind mit angeführt, da sie zur Orientierung dienen können. Das Element, dem sie angehören, ist dabei vermerkt.

Kayser u. Runge			Schumacher		Bemerkungen	Kayser u. Runge			Schumacher		Bemerkungen
$\lambda$	Bg.	F.	$\lambda$	Bg.		$\lambda$	Bg.	F.	$\lambda$	Bg.	
2372,6	1	1	2372,62	2	Co: 2363,80	2360,00	5	2	2359,97	4	
—			72,24	1 u		59,63		1	59,62	1 u	
71,42	3		71,44	4		59,11	4	3	59,12	6	
70,50	4		70,49	6		57,56		1	—		
70,05		2	—			—			55,93	1	
69,45	2		69,47	2		55,47		1	—		
69,27		1	—			55,27	1	1	—		
68,60	5	3	68,60	7		54,88	4		54,89	6	
66,59	4	1	66,59	5		54,51		2	54,52	3	
65,87		1	—			53,7		1	53,70	2 br.	
65,5	1		65,45	1 u		52,44		1	52,41	1	
64,82	6	3	64,82	8		51,79		1	—		
63,9	1		63,82	3 u		51,18	2	2	51,22	4	
63,70	1	1	63,68	1		50,4		1	50,43	2	
—			62,70	2 u		49,8	1		49,84	2	
—			62,38	1 u		—			48,82	2	
62,04	5	2	62,06	8		48,30	6	2	48,32	5	
61,77		1	—			48,12	2	2	48,14	5	
60,31	5	2	60,31	5		45,34	2	2	45,32	2	

Kayser u. Runge			Schumacher		Bemerkungen	Kayser u. Runge			Schumacher		Bemerkungen
$\lambda$	Bg.	F.	$\lambda$	Bg.		$\lambda$	Bg.	F.	$\lambda$	Bg.	
2345,07	I		—			2303,67	2		2303,56	2	
44,28	4	3	2344,31	4		2303,4	2	I	03,43	2	
44,01	4	2	43,97	3		—			02,06	I u	
43,49	4	4	43,50	7		01,68	3		01,66	5	
42,29		I	42,28	I u		00,6	I		00,59	I	
41,97		I	—			00,15	2		00,13	5	
41,6	I u		—			—			2299,42	I	
40,97		I	—			2299,25	3		99,22	4	
40,49		I	—			—			98,66	2	
40,27	2 u		40,28	I u		98,18	4	I	98,18	4	
39,5	2 u	I	39,54	2 U		97,78	4		97,78	4	
38,00	5	3	37,99	6		96,95	3		96,95	4	
36,90		I	—			96,1	I		96,17	I u	
—			36,14	I		—			95,53	I u	
35,4		I u	—			—			95,01	I	
—			34,52	2		94,4	2	I	94,42	2	
33,8		I u	—			93,8	4	I	93,83	3	Cu 2293,832
—			33,38	I u		—			92,79	I	
32,80	6	3	32,74	6		92,53	2		92,52	4	
31,30	5	3	31,29	7		—			91,60	2	
—			29,60	2		91,13	4		91,14	3	
29,4	I u	I	29,37	I u		—			90,99	I	
—			28,80	I u		—			90,80	2 u	
27,97		I	27,96	I u		90,55	3		90,54	2	
27,39	5	3	27,37	6		90,0	I		90,07	2	
26,36		I	—			89,01	5		89,00	4	
25,85		I	—			—			88,10	3	
—			25,79	3	Ni 2325,799	87,63	I		87,64	3	
25,33		I	—			87,27	I		87,27	3	
22,37		I	—			—			86,63	I u	
21,71		I	—			—			86,50	I	
—			21,32	2		—			86,15	3	Co? 2286,17
20,37	4	I	20,33	3		84,06	I	I	84,06	5	
—			19,94	2		—			83,64	3	
18,57		I	18,57	I		—			83,30	2	
18,2	3	I	18,19	2 u		83,1	I		83,10	I	
17,37		I	—			—			82,84	I	
—			17,16	2	Ni 2317,158	82,1	I		81,99	I	
—			16,04	2	Ni 2316,040	—			81,65	I	
—			14,86	I u		80,2	I		80,20	2	
—			14,40	I u		79,97	I	I	79,91	3	
14,00	I	I	13,98	2		—			77,67	4	
—			13,60	2		77,3	I		77,28	2	Ni 2277,278
13,28		I	13,25	2		77,08	I		77,09	2	
13,12	4	I	13,07	5		76,03	I		75,98	3	
—			12,33	3	Ni 2312,338	—			75,57	2	
12,07		I	12,01	I u		—			75,15	3	
11,29		I	—			74,1	I		74,04	4	
—			10,95	3	Ni 2310,955	72,8	I		72,79	3	
09,00	4		09,99	5		—			72,57	I	
08,79		I	08,77	2 u		72,1	I		72,04	3	
07,33		I	07,35	2	Ni 2307,353	71,7	I		71,76	3	
06,3	3		06,41	3		71,2	I		71,27	2	Ni?
—			06,22	2		70,8	I		70,84	3	
04,74	2	I	04,74	3		70,4	I		70,29	I	



Kayser u. Runge			Schumacher		Bemerkungen	Kayser u. Runge			Schumacher		Bemerkungen
λ	Bg.	F.	λ	Bg.		λ	Bg.	F.	λ	Bg.	
—			2269,07	3	Al? 2269,093	—			2236,71	1 u	
—			68,54	1		—			36,26	3	
2267,58	I	I	67,56	3		—			34,84	1	
67,49	I		67,48	3	Cd? 2267,48	—			34,40	2	
67,1	I		67,08	2		2233,9		I	33,89	3	
66,9	I		66,89	2		—			32,06	2	
66,3	I		66,31	2	Ni?	—			31,18	3	
—			65,99	2		30,0		I	30,07	2	Cu 2230,071
—			65,60	1		—			29,08	2	
—			65,37	1		—			28,84	2	Cu 2228,845
65,0	I		65,03	3	Cd? 2265,04	—			28,15	2	
64,45	I	I	64,40	5		—			26,82	1	
—			63,75	2	Al? 2263,731	—			24,42	1	
—			63,46	2	Al? 2263,453	23,5		I	23,43	2	
—			62,66	1		—			22,72	1	
—			61,15	1		—			21,80	3	
60,8	I	I	60,82	3		—			21,31	1	
—			60,59	2		21,2		I	21,13	1	
—			60,24	1		—			20,88	1	
60,10	I	I	60,08	3		20,4		I	20,36	3	
59,49	I		59,52	4		19,9		I	19,84	2	
—			59,27	1		—			18,87	1	
—			57,69	1		—			18,08	1	Cu 2218,079
—			56,73	1		—			17,71	1 u	
—			56,40	1		—			17,53	1 u	
55,8	I	I	55,83	4		—			15,65	1	Cu 2215,65
—			55,13	1		—			14,56	1	Cu 2214,56
—			55,05	2 u		—			13,80	2	
—			54,38	1		13,7		I	13,59	1	
—			53,83	2	Ni 2253,832	12,7		I	—		
53,13	I	I	53,13	4		—			11,17	2	
51,92		I	51,84	3		—			10,63	2	
—			51,57	1		—			10,24	1	Cu 2210,240
—			50,94	2		—			08,73	2	
50,8	I	I	50,79	2		—			07,97	2	
—			50,23	2		—			07,02	2	
—			50,12	2		—			04,04	1 u	
—			49,47	1 u		—			03,40	1 u	
49,1		I	49,16	3		—			01,09	2	
48,9	I		48,85	3		—			00,69	3	
47,7		I	47,73	1		—			00,34	3	
—			47,46	1		—			2199,72	1	
—			46,98	2	Cu 2246,984	—			99,65	1	Cu 2199,65
—			45,64	3		—			99,56	3	
45,5		I	45,50	1 u		—			98,59	0	
—			45,12	1		—			97,31	1	Ni 2197,308
—			44,24	2 u	{Ni 2244,246 Cu 2244,240	—			96,44	1	
—			43,88	1		—			95,99	4	
—			42,60	3	Cu 2242,599	—			95,70	2	
—			41,83	1		—			93,48	2	
—			40,61	4		—			93,38	2	
—			38,99	1 u		—			92,75	1	
—			38,25	2		—			92,23	2	Cu 2192,236
—			37,81	2 u		—			91,78	3 u	
—						—			91,14	2	

Schumacher		Bemerkungen	Schumacher		Bemerkungen	Schumacher		Bemerkungen	
$\lambda$	Bg.		$\lambda$	Bg.		$\lambda$	Bg.		
2190,89	0	Cu 89,590	2166,79	2 U	Cu 2165,06	2148,93	3	Cu 2148,93	
90,71	3		66,60	2 u		48,44	1		
89,59	1		66,16	1 u		48,30	1 u		
89,31	1 u		65,80	2 u		47,67	2		
89,13	1		65,45	1 u		46,93	2		
88,93	1 u		65,06	3		46,65	2 u		
87,11	3		64,49	2		45,92	0		
86,81	2		64,30	1 u		45,77	0		
86,43	3		63,78	2		45,06	2		
86,18	1 u		63,31	3		44,41	1		
85,12	1 u		62,16	2		44,29	2		
84,36	1		61,93	2		43,74	2		
83,89	3		61,48	2		43,22	1 u		
83,41	1		61,27	2		42,63	1 u		
82,35	4		Ni?	60,36		1	42,42	0	
81,68	3		{Ni 2181,678 Cu 2181,68}	60,10		1	41,97	1 u	
81,06	1 u			59,84		3	41,62	2	
80,79	2			59,54		2	41,33	2 u	
80,20	1			59,33		1	40,97	1	
79,93	2			59,05		1	39,85	1	
78,88	2		58,82	2	39,58	2			
78,02	4 br		58,60	1	38,44	2	Cu 2138,44		
76,75	3		58,41	3 u	38,00	1 u			
76,31	1		58,13	1 u	36,11	1 u			
75,95	1		57,09	2	35,41	1 u			
75,71	1		56,37	3	35,07	0			
75,39	2		55,71	1 u	33,22	1			
74,96	2		55,55	1 u	31,90	2			
74,08	1		55,14	1 u	30,87	3			
73,62	1		54,92	2	30,33	1			
73,14	2		54,37	2	30,26	0			
72,88	1		53,96	1	27,78	1 u			
72,51	3		52,88	3	24,91	1 u			
72,07	2		52,10	1 u	21,84	0			
71,20	4		51,81	1 u	17,36	1			
70,48	2		51,72	1 u	15,09	0			
69,88	2		51,65	2 u	14,55	1 u			
69,00	1		50,99	2	12,94	1 u			
68,34	1		50,50	1	10,22	1 u			
68,00	2		50,08	2	08,93	1			
67,32	1 u		49,55	0	06,42	0			
66,70	1 u		49,37	1	04,72	1	Cu 2104,717		
			49,06	1					

Zum Schlusse spreche ich Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach für die Anregung zu dieser Arbeit und das ihr fortgesetzt entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank aus.

**Literatur.**

- 1) Trans. Int. Union Sol. Res., **1**. 230. 234. 238. 1906; **3**. 135. 1911, 1914  
Astrophys. Journ. **32**. 259—260. 1910; **39**. 5—28. 93—94. 1914.
- 2) A. Benoit, Ch. Fabry et A. Perot, Nouvelle détermination du mètre en longueurs d'ondes lumineuses. Trans. Int. Union Sol. Res. **2**. 109—137. 1907.
- 3) A. Michelson, Détermination expérimentale de la valeur du mètre en longueurs d'ondes lumineuses. Trav. et mem. du bureau internat. des poids et mesures. **11**. 1895.
- 4) H. Buisson et Ch. Fabry, Mesures de longueurs d'onde dans le spectre du fer pour l'établissement d'un système de repères spectroscopiques. Journ. de Phys. (4) **7**. 169—195. 1908.
- 5) P. Eversheim, Bestimmungen von Wellenlängen des Lichtes zur Aufstellung eines Normalsystems. Ztschr. f. wiss. Phot. **5**. 122—180. 1907; Ann. d. Phys. **30**. 815—839. 1909.
- 6) A. H. Pfund, A redetermination of the wave-lengths of standard iron lines. Astrophys. Journ. **28**. 197—211. 1908.
- 7) H. Kayser, Et alii, Astrophys. Journ. **32**. 215—216. 1910; **33**. 85. 1911; **39**. 93. 1914.
- 8) K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Ztschr. f. wiss. Phot. **12**. 209. 1913; und Bull. Bur. of Stand. **13**. 272. 1916.
- 9) J. M. Eder, Messungen im ultravioletten Funkenspektrum von Metallen nach dem internationalen System. Ztschr. f. wiss. Phot. **13**. 20—40. 1914; **14**. 137. 1915 (Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, C, Ca, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Sr, Tl, Zn).
- 10) W. Huppers, Neue Messungen der Bogenspektren einiger Metalle unterhalb  $\lambda$  3200. Ztschr. f. wiss. Phot. **13**. 46—88. 1914 (Zn, Pb, Ca, Tl, Cd, Mg, Al, Cu, Ag, Li).
- 11) A. Hagenbach u. H. Schumacher, vgl. vorige Abhandlungen.
- 12) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. VI. S. 926. 1912.
- 13) K. Hasbach, Das Bogen- und Funkenspektrum des Kupfers nach internationalen Normalen. Ztschr. f. wiss. Phot. **13**. 399—430. 1914; Diss. Bonn 1914.
- 14) S. Hamm, Messungen im Bogenspektrum des Nickels nach internationalen Normalen. Ztschr. f. wiss. Phot. **13**. 105—130. 1914; Diss. Bonn 1914.
- 15) J. Frings, Das Bogen- und Funkenspektrum des Silbers nach internationalen Normalen. Ztschr. f. wiss. Phot. **15**. 165—182. 1916; Diss. Bonn 1914.

Basel, Physikalische Anstalt im Juli 1919.

(Eingegangen 19. Juli 1914.)

**Berichtigungen.**

Seite 61 unter „Quarz-Silberspiegel“ ist der Zusatz: (Belichtungszeit 10 Sekunden) zu streichen.

Seite 84 muß es statt Natriumsulfid heißen:

Natriumsulfit 274 307 314

### Bücherbesprechungen.

**A. Lassally**, Bild und Film im Dienste der Technik. I. Teil: Betriebsphotographie. (Enzykl. d. Photogr., Heft 90.) 1919. W. Knapp, Halle. M. 5.50.

Der Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, ein Lehrbuch der Photographie für die Technik, d. h. für ihre Anwendungen in der Industrie (Betrieb und Vertrieb) zu schaffen; dementsprechend wurden die Sonderverfahren, die bei der Abbildung technischer Objekte in Frage kommen, möglichst herausgearbeitet.

**Martin Weiser**, Medizinische Kinematographie. 1919. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig. M. 5.—.

Das Buch enthält sehr viel mehr, als man nach dem Titel vermutet: die gesamten physikalischen, physio- und psychologischen Grundlagen der Kinematographie werden sachgemäß geschildert, die Apparate bis zu den neusten Errungenschaften (Funken-, Hochfrequenzkinematographie, Ernemanns „Zeitlupe“) eingehend beschrieben. Der Abschnitt über spezielle medizinische Kinematographie zeigt, welch ungemein wichtiges Hilfsmittel der Reihenbildner allein sowie in Verbindung mit Mikroskop, Röntgenapparat usw. für Forschung und Unterricht wie auch für Volksbelehrung darstellt. Das Buch wird dazu beitragen, den weiten Kreisen, die in den Kinotheatern nur Stätten der Volksverderbnis sehen, zu zeigen, welch wichtige Aufgaben diese leisten könnten, wenn der Vorführung belehrender und wissenschaftlicher Filme besonders von den Kinogegnern mehr Interesse entgegengebracht würde, als es bisher der Fall war.

**Paul Schrott**, Leitfaden für Kinooperateure und Kinobesitzer. (Technische Praxis, Nr. 12.) 1919. Waldheim-Eberle, Wien und O. Klemm, Leipzig. M. 5.50.

Die Tatsache, daß innerhalb von 6 Jahren vier Auflagen dieses Buches erschienen sind, zeugt von seiner Güte und von dem Bedürfnis nach einem derartigen Werk.

**Fritz Schmidt**, Was viele Photographierende nicht wissen. 3. Auflage. 1919. E. A. Seemann, Leipzig. Geb. M. 7.—.

Das in erweiterter und verbesserter Auflage erschienene „Handbuch praktischer Ratschläge und Erfahrungen“ gibt in kurzen und klaren Sätzen erschöpfende Antwort auf 285 Fragen aus der photographischen Praxis.

**Richard Zsigmondy**, Kolloidchemie. Ein Lehrbuch. Zweite vermehrte und zum Teil umgearbeitete Auflage. 1918. Otto Spamer, Leipzig. M. 26.—.

Auf die grundlegende Bedeutung der Kolloidchemie für die Photographie ist häufig, mit besonderem Nachdruck von Lüppto-Cramer, hingewiesen worden. Die Eigenschaften der Bindemittel, die Herstellung und Reifung der Emulsionen, die Sensibilisierung, die mannigfaltigen

Negativ- und Positivprozesse können ihrem inneren Wesen nach nur im Licht der Kolloidlehren erkannt werden. Auch das eigentlichste, dabei schwierigste Problem der Photographie, der Mechanismus der latenten Bilderzeugung, wird, wie die Untersuchungen von Siedentopf, Lorenz, Baur, Reinders, Weigert u. a. deutlich zeigen, sich nur unter Beachtung aller kolloidchemischen Gesichtspunkte befriedigend erklären lassen. Das vorliegende Werk, das gleichzeitig ein Lehr- und ein Nachschlagebuch darstellt, bildet einen unentbehrlichen Wegweiser und eine ergiebige Fundgrube für den Photochemiker. Naturgemäß mußte der Verf. bei der ungeheuren Fülle des Materials mancherlei Dinge unerwähnt lassen, die gerade der Photochemiker gern finden möchte; wenn der Berichterstatter einen Wunsch äußern darf, so möchte er für die nächste Auflage einen kurzen Abschnitt über die Arbeiten von E. Müller und von G. Laski, soweit sie sich mit den Eigenschaften und Farben des dispersen Silbers beschäftigen, befürworten, da hierdurch u. a. auch eine wertvolle Ergänzung zu den Untersuchungen von G. Mie und W. Steubing am kolloiden Gold gegeben wurde, zumal beim Silber die Verhältnisse in mancher Hinsicht einfacher liegen.

**David Reichstein**, Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens, 1916. Gebr. Leemann, Zürich und Leipzig.

Es ist schon lange vermutet worden, daß alle physikalisch-chemischen Vorgänge, die sich an der Grenze Fest-Flüssig oder Fest-Gasförmig abspielen, nicht in der mathematischen Fläche zwischen den beiden Phasen, sondern innerhalb eines der festen Phase angehörenden Reaktionsraumes verlaufen. Dieser vom Verf. als Adsorptionsvolumen bezeichnete Raum hat eine Tiefe von etwa  $10^{-5}$  mm. Die Auffindung der Gesetzmäßigkeiten, welche innerhalb dieses Adsorptionsvolumens herrschen, werden voraussichtlich zahlreiche Erscheinungen zu deuten vermögen, auf die sich die Lehren der chemischen Kinetik bisher nicht anwenden ließen. Wenn auch die vorliegende Schrift sich hauptsächlich mit dem Problem der galvanischen Polarisation beschäftigt, dürften die entwickelten Anschauungen wegen ihrer nahen Beziehungen zu den photoelektrischen Erscheinungen bei dem Becquereffekt, aber auch wegen ihrer wahrscheinlich nutzbringenden Übertragung auf das heterogene System der photographischen Schichten für die Photochemiker von Interesse sein.

**R. Lorenz**, Chemische Industrie im Kriege. (Naturw. Vorträge Nr. 1.) 1919. J. A. Barth, Leipzig. Kart. M. 8.60.

Mit großer Anschaulichkeit schildert der Verf. in acht Vorträgen die Entstehung der chemischen Werkstätigkeit, die anorganische Großindustrie, die Technologie des Eisens, des Aluminiums, der Kohle und des Erdöls, der Farbstoffe, der Riech-, Heil- und Nahrungsstoffe, sowie gewisse Kapitel aus der Kriegeschemie.

Karl Schaum.

---

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

CHEMICAL LIBRARY

# ZEITSCHRIFT

für

## wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

**H. Kayser**

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

**K. Schaum**

o. ö. Professor an der Universität Gießen

GENERAL LIBRARY  
SEP 9 1920  
UNIV. OF MICH.



1920

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 30.—.  
Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20, nach dem Auslande Mark 2.40.

Ausgegeben im Januar 1920. Google

hineingehalten werden. F. Richarz und R. Schenck<sup>1)</sup> beobachteten, daß Sidothblende in einem Ozonstrom leuchtet und daß sich hierbei das Zinksulfid zu Zinksulfat oxydiert. Desgleichen beobachteten sie, daß Wolle, Papier, Leinwand, Watte, in den ozonisierten Sauerstoffstrom gehalten, leuchteten und auch für kurze Zeit ein Nachleuchten zeigten. Ebenso konnten die in den Ozonstrom gehaltenen Finger zu gut sichtbarem Leuchten gebracht werden. Roter Phosphor leuchtete schwach; der aus Lösung in Phosphortribromid abgeschiedene Phosphor sehr kräftig. Terpentinöl gab ein helles Leuchten.

Noch viele andere Beobachtungen und Versuche ließen sich aus der Literatur anführen, bei denen bei der Oxydation organischer Substanzen durch die Einwirkung von Ozon Lumineszenzerscheinungen auftreten; jedoch möge hier die Zahl der gemachten Angaben genügen. Nun lag natürlich die Frage nahe, ob die auftretenden Lumineszenzerscheinungen der sich oxydierenden Substanz oder dem bei der Oxydation zerfallenden Ozon zukommen. Im hiesigen Physikalischen Institut angestellte Untersuchungen machten es wahrscheinlich, wie schon Herr Prof. Richarz<sup>2)</sup> vermutet hatte, daß dieses Leuchten nur dem zerfallenden Ozon zuzuschreiben sei. Mittels eines besonders für den Zweck dieser Untersuchungen gebauten lichtstarken Spektrographen untersuchte W. Hornschu<sup>3)</sup> das Oxydationsleuchten, wie es beim Auftreffen eines ozonisierten Sauerstoffstromes auf Watte, die mit Pyrogallollösung getränkt war, der etwas konzentrierte Natronlauge zugesetzt wurde, einsetzte. Es fand sich in dem blauen Teil des Spektrums eine Lumineszenzbande, die der Lage nach vier der bekannten Absorptionsbanden überdeckte, so daß sie bei Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Gesetzes mit großer Wahrscheinlichkeit als eine für Ozon charakteristische Emissionsbande angesehen werden konnte.

Durch genauere und weitergehende Versuche sollte nun in der vorliegenden Arbeit festgestellt werden, ob tatsächlich die beim Leuchten des Ozons auftretenden Banden mit den bekannten Absorptionsbanden des Ozons übereinstimmen und ob nicht auch andere Banden des Ozons in Emission aufzufinden sind, von denen aus

<sup>1)</sup> F. Richarz u. R. Schenck, Berl. Akad. 1903. 1102 u. 1904. 490.

<sup>2)</sup> Vgl. K. Schaum, Sitz.-Ber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 1907. 155.

<sup>3)</sup> W. Hornschu, Über die Spektrogr. lichtschw. u. kurzdauernder Leuchtersch., Inaug.-Diss. Marburg 1908; K. Schaum, Ztschr. f. wissrsch. Photogr. 9. 414. 1911.

einer großen Zahl von spektroskopischen und spektrophotographischen Messungen ihre Lage in Absorption bekannt geworden ist. Da wir es bei dem durch diese Oxydationsvorgänge hervorgebrachten Leuchten mit allaktinen Leuchtprozessen zu tun haben, so ergab sich hieraus zugleich eine Prüfung, ob das Kirchhoffsche Gesetz über die Emission und Absorption auch für allaktine Leuchtprozesse wenigstens qualitativ Gültigkeit hat. Vor allem war es auch aus mehreren Gründen wissenswert, zu erfahren, ob dem Ozonleuchten auch Emissionsbanden im ultravioletten Teil des Spektrums zukämen. Einmal waren für den ultravioletten Teil des Spektrums Absorptionsbanden bekannt, während bis zu der Zeit, da diese hier vorliegenden Versuche begonnen wurden, noch keine Messungen über ultraviolette Emissionsbanden des Ozons in der Literatur zu finden waren. Jedoch hatten schon Versuche orientierender Art durch W. Hornschu das Vorhandensein ultravioletter Strahlung des Ozonleuchtens wahrscheinlich gemacht. Inzwischen wurden bei Entladungen im Geislerrohr durch J. Stark<sup>1)</sup> auch im Ultravioletten den Absorptionsbanden entsprechende Emissionsbanden aufgefunden. Zum andern gewannen die beabsichtigten Untersuchungen deshalb besonderes Interesse, da ja bekanntlich Ozon aus Sauerstoff auch durch ultraviolettes Licht gebildet wird. Die Erzeugung von Ionen und Ozon durch ultraviolettes Licht wurde zuerst durch R. v. Helmholtz und F. Richarz<sup>2)</sup> vermutet und durch Versuche wahrscheinlich gemacht. Spätere Versuche von C. T. R. Wilson<sup>3)</sup> und dann von P. Lenard<sup>4)</sup> haben diese Vermutung bewiesen. Bei vielen anderen Untersuchungen wurden alsdann diese Beobachtungen bestätigt.

Da nun die Lumineszenzerscheinung des zerfallenden Ozons im allgemeinen sehr lichtschwach ist, so handelte es sich für mich darum, auf irgend eine Weise ein möglichst starkes, andauerndes Leuchten des zerfallenden Ozons hervorzurufen und einen genügend lichtstarken Spektrographen zu bauen, der auch für die Untersuchungen im ultravioletten Teil des Spektrums geeignet, genügend starke Dispersion aufwies, um die Trennung der einzelnen Banden soweit zu gewährleisten, daß ihre Identifizierung mit bekannten Banden in Absorption sicher durchführbar erschien.

---

<sup>1)</sup> J. Stark, Ann. d. Phys. (4) **43**, 319. 1914.

<sup>2)</sup> R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. **40**, 161. 1890.

<sup>3)</sup> C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **64**, 127. 1898; Nat. Rdsch. **14**, 174. 1899.

<sup>4)</sup> P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **1**, 486. 1900.



## 2. Ozonherstellung und allgemeine Versuchsanordnung.

Die Erzeugung des Ozons geschah bei meinen Versuchen durch stille elektrische Entladungen mittels Durchleitens des Sauerstoffs durch Berthelotsche Ozonröhren, von denen zwei oder drei hintereinander geschaltet wurden. Eine Wechselstrom-Dynamomaschine, direkt angetrieben durch einen Gleichstrommotor, lieferte einen Wechselstrom von 50 Perioden bei 65 Volt und 11,5 Ampere Maximaleistung. Ein Öltransformator transformierte alsdann diesen Strom auf 8290 Volt, so daß zum Betrieb der Ozonisatoren ein Wechselstrom von etwa  $\frac{3}{4}$  Kilowatt zur Verfügung stand. Die Ausbeute an Ozon kann bei dieser Anordnung zu etwa 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Ozon angenommen werden. Als Sauerstoff wurde aus Bomben sogenannter medizinischer Sauerstoff der Firma H. Hellige-Freiburg i. B., der nur Bruchteile eines Prozents Stickstoff enthält und Sauerstoff der Sauerstoff-Fabrik Berlin, dessen Verunreinigung mit Stickstoff bis zu mehreren Prozenten betragen kann, verwendet. Die verschiedenen Bomben konnten bei besonderen Versuchen auch mit Stickstoffbomben so geschaltet werden, daß entweder Sauerstoff allein oder ein Sauerstoff-Stickstoffgemisch beliebiger Zusammensetzung zu den Ozonisatoren geleitet werden konnte. Besondere Reinigungsvorrichtungen wurden nicht eingeschaltet, jedoch war es möglich, den Gasstrom durch Umschalten über Trocknungsvorrichtungen aus Schwefelsäure und Chlorcalcium oder durch Wasser zu führen. Das Entbindungsrohr am Ozonisorator wurde etwas ausgezogen, um das Gas in zusammengefaßtem Strom gegen Substanzen ausströmen zu lassen, die imstande waren, Lumineszenzerscheinungen mit Ozon hervorzurufen.

## 3. Qualitative Versuche über Ozonleuchten.

Eine große Reihe von organischen Substanzen wurde auf ihre Leuchtkraft im Ozonstrom untersucht; so u. a. Leinen, Watte, rein oder mit Pyrrogalllösung getränkt, Terpentinöl, Stearinsäure. Bei allen Substanzen trat ein Leuchten ein; jedoch hielt es immer nur eine geringe Zeit an, so daß immer ein baldiger Wechsel der Substanz erforderlich wurde. Jedenfalls war nirgends das Leuchten derartig anhaltend, als daß man mit dieser Versuchsanordnung selbst bei längeren Expositionszeiten gute Photographien am Spektrographen hätte erwarten können.

#### 4. Heizöfen für die Herstellung des O<sub>3</sub>-Leuchtens.

Ich ließ daher nunmehr ozonisierten Sauerstoff gegen elektrisch erwärmte Heizöfen strömen und gelangte hiermit zu guten Erfolgen. Besonders bemerkenswert waren bei den hier erforderlichen Vorversuchen die folgenden Erscheinungen. Heizöfen, aus aufgerollter Asbestpappe bestehend, die mit Nickelheizdrähten umwunden waren, gaben zunächst ein helles kräftiges Leuchten; allmählich wurde dieses Leuchten aber schwächer und blieb schließlich nur in geringem Maße bestehen. Wahrscheinlich trat zunächst bei der neuen Asbestpappe eine Oxydation der auf ihr befindlichen organischen Fremdstoffen ein, die ein sehr kräftiges Leuchten bewirkte. Später blieb dann nur ein Leuchten übrig, das durch den reinen Zerfall des Ozons bedingt war. Es war mir nicht möglich, das in Frage kommende Agens zu ermitteln. Nunmehr wurden Heizöfen unter Zuhilfenahme von unglasierten Tonzellen, wie sie bei Daniellischen Elementen Verwendung finden, gebaut, die in den verschiedensten Formen durchversucht, schließlich zu einem brauchbaren Ofen führten. Der Ofen mußte verschiedenen Bedingungen genügen. Die Fläche des Leuchtens am Ofen mußte so groß sein, daß das ausgedehnte Collimatorrohr des Spektrographen voll mit möglichst gleichmäßig hellem Licht unmittelbar ausgefüllt wurde, da eine Projektion der Lichtquelle auf den Spalt wegen des Lichtverlustes durch Reflexion und Absorption in der Projektionslinse vermieden werden mußte. Ferner mußte der Ofen das Ozon genügend lange Zeit an der Heizfläche festhalten, damit ein möglichst reicher Zerfall und hierdurch ein möglichst starkes Leuchten eintrat. Obwohl bei hohen Temperaturen von etwa 1000° eine fast momentane Vernichtung des Ozons eintritt, wie Clement<sup>1)</sup> zeigte, so ist andererseits bei Temperaturen von 350° die Desozonisierung noch keine vollständige. So fand Brunck<sup>2)</sup> nach dem Durchleiten von Ozon durch eine im Luftbade auf 350° erhitzte Verbrennungsröhre noch 20% der vorher festgestellten Ozonmengen. Da ich bei meinen Versuchen, um nicht die Spektrogramme durch die Photographie eines kontinuierlichen Untergrundes, hervorgerufen durch das glühende Material des Ofens, zu verschleiern, nur Temperaturen von etwa höchstens 400—450° anwenden konnte, mußte

<sup>1)</sup> Clement, Ann. d. Phys. (4) 334. 1904.

<sup>2)</sup> Brunck, Ber. d. D. Chem. Ges. 26. 1790. 1893; Ztschr. f. anorg. Chem. 10. 222. 1895.

also der Ofen eine möglichst gute Abgabe der Wärme an das durchströmende Ozon gewährleisten. Die endgültige Ausführung des elektrisch betriebenen Heizofens zeigen die untenstehenden Schnitt- und Ansichtsskizzen. Zwei Enden von Tonzylindern wurden ineinander geschachtelt und in den Hohlraum ein passender Heizwiderstand aus Nickeldraht auf Asbestpappe gewickelt, eingebaut. Auf der Vorderfläche des äußeren Tonzylinders wurden Streifen aus demselben Material mit einem Gemisch von Wasserglas und Asbest-

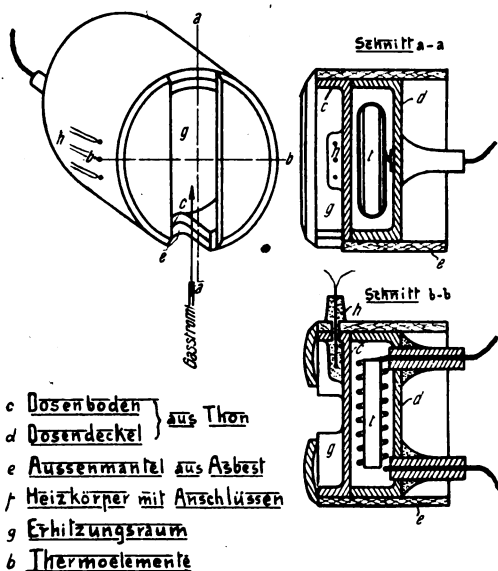


Fig. 1.

pulver erhöht aufgekittet, der obere Teil des so entstandenen Hohlraumes zugekittet. In den unten offengebliebenen Schlitz wurde das flach verbreitert ausgezogene Entbindungsrohr des Ozonisators so eingeführt, daß der Ozonstrom gegen die erhitzte Stirnwand des gebildeten Hohlraums blies. Das Gas fing sich in diesem Vorraum des Heizofens, wurde schnell und gleichmäßig erhitzt und ergab entsprechend ein gleichmäßig helles Leuchten. Zur Kontrolle der Temperatur des Hohlraums und der Heizfläche dienten einige in den Hohlraum seitlich zugeführte eingekittete Thermoelemente. Über der ganzen Apparatur wurde ein großer Trichter aus Blech aufgehängt, um das überschüssige Ozon mittels Wasserstrahlpumpe absaugen zu können. Der Transformator, die Schalt- und Meß-

instrumente, das Voltmeter für die Thermoelemente, die Gasbomben mit Vorlagen standen in einem Vorraum zum Experimentierdunkelraum, da ein längerer Aufenthalt in der mit Ozon und Stickoxyden angereicherten Luft des Versuchsraums unerträglich war. Starker Hustenreiz, Atembeschwerden, Kopfschmerzen, Müdigkeit und Arbeitsunfähigkeit waren die Folgen eines längeren Aufenthalts in dem Experimentierraum.

##### **5. Der Quarzspektrograph; die spektrographischen Aufnahmen.**

Für die spektrographischen Untersuchungen verwendete ich einen eigens für die vorliegenden Aufgaben gebauten lichtstarken Quarzspektrographen. Das Collimatorrohr erhielt eine aus rechtsdrehendem Quarz, senkrecht zur optischen Achse geschliffene Linse von 6 cm Brennweite und 5 cm Durchmesser, das Kamerarohr eine Quarzlinse aus linksdrehendem Quarz von 10 cm Brennweite und 5 cm Durchmesser. Nach den Vorschriften Cornus<sup>1)</sup> wurden die sphärischen Linsen bester Form zur Herabminderung der sphärischen Aberration für die Wellenlänge von  $380 \mu\mu$  berechnet. Diese Linsen haben fast plankonvexe Gestalt und werden mit der konvexen Seite dem Prisma zu eingesetzt. Die Kassette für Platten von  $6 \times 9$  cm war mit dem Kamerarohr zusammen auf einer um einen mittleren Zapfen des Apparates drehbaren Schiene, für sich frei drehbar und verschiebbar, angeordnet. Collimator- und Kamerarohr erhielten jede noch eine große Irisblende, um die Objektive in beliebiger und geeigneter Weise abblenden zu können. Für die Aufnahme des Vergleichsspektrums einer Heliumröhre oder Quecksilberbogenlampe nach Heraeus wurde bis auf etwa 5 mm abgeblendet; für die Aufnahmen der Lumineszenzspektren wurden die Blenden auf 1,5—4 cm Durchmesser eingestellt. Als Prisma kam ein mit Glycerin gekittetes Cornusches Quarzprisma, aus einer Hälfte aus rechtsdrehendem, aus der anderen Hälfte aus linksdrehendem Quarz bestehend, zur Verwendung. Es besaß eine Höhe und Kantenlänge von 5 cm und war auf einem drehbarem Tischchen angeordnet. Als Spalt benutzte ich einen mit Mikrometerschraube versehenen Bilateralspalt. Der ganze Apparat konnte durch zwei Blechaufsätze lichtdicht und zum Teil gasdicht abgeschlossen werden. Naturgemäß waren die mit dem Spektrographen erhaltenen Spektrogramme in den Linien sehr stark gekrümmt, vor allem dann, wenn

<sup>1)</sup> Cornu, Journ. de phys. 8. 185. 1879.

die Kassette so schräg eingestellt war, daß etwa das ganze Spektrum von  $650-250 \mu\mu$  genügend scharf erschien. Um auf den Photographen die Banden der Lumineszenzerscheinungen durch die Linien des Vergleichsspektrums nicht zu verdecken, wurde vor die photographische Platte ein Gitter aus  $\frac{1}{10}$  mm dickem, geschwärztem Kupferblech gesetzt, dessen Streifen und Spalte etwa  $1-1\frac{1}{2}$  mm breit waren. Nach Aufnahme des Vergleichsspektrums wurde dieses Gitter entfernt, und der Heizofen für das zerfallende Ozon möglichst nahe vor den Spalt gebracht, so daß das Collimatorrohr voll mit Licht ausgefüllt war. Auf den so gewonnenen Photographien ließ sich die Ausmessung der Linien und Banden gut durchführen, ohne daß die Krümmung der Linien gestört hätte. Es wurden nun entweder Aufnahmen mit sehr schräg gestellter Platte genommen, die über den ganzen Spektralbereich sich erstreckten oder, da hierbei starke Reflexionsverluste an der Platte auftraten, solche Aufnahmen mit weniger stark geneigter Platte, wo dann auf bestimmte Spektralbereiche scharf eingestellt wurde. Die Dispersion betrug bei sehr schräg gestellter Platte im Mittel  $126 \mu\mu$  auf 1 mm für den Bereich von  $\lambda = 400-340 \mu\mu$  und im Mittel  $30 \mu\mu$  auf 1 mm für den Bereich von  $\lambda = 250-230 \mu\mu$ . Die Auflösung ergab sich nach Probeaufnahmen von Quecksilber-, Helium- und Stickstoffspektren als genügend groß, um die Identifizierung der erwarteten Banden gewährleisten zu können. Für die Aufnahmen verwendete ich panchromatische Platten der Firma Wratten u. Wainwright-London, orthochromatische und nichtorthochromatische Platten von Hauff und Agfa, die mit Hydrochinon oder Metol-Hydrochinonentwickler entwickelt wurden. Bei längeren Expositionszeiten waren die Platten häufig etwas verschleiert, welche Wirkung nach den Versuchen von K. Schaum<sup>1)</sup> wohl erklärlich ist, da Ozon die photographischen Platten zu schwärzen imstande ist.

Die Ausmessung der Spektrogramme geschah mit dem Zeisschen Komparator, die Auswertung nach graphischen Methoden. Die Vergleichsspektren wurden mit Spaltbreiten von  $\frac{1}{20}$  mm, die Lumineszenzspektren mit Spaltbreiten von  $\frac{1}{20} - \frac{1}{10}$  mm aufgenommen. Die Expositionszeiten betragen für die Lumineszenzspektren je nach der Spaltbreite und der Stärke des Leuchtens 24—120 Stunden. Um einen Begriff von der Stärke des flächenhaften Leuchtens zu

<sup>1)</sup> K. Schaum, Phys. Ztschr. **6**, 73. 1905; vgl. auch F. Richarz, Phys. Ztschr. **6**, 1. 1905.

geben, sei erwähnt, daß für mein Auge, wenn es durch helles Sonnenlicht geblendet war, eine Dunkeladaptionzeit von etwa 5 bis 8 Minuten erforderlich war, um die ersten Spuren des Leuchtens wahrzunehmen.

### **6. Verschiedenfarbiges Leuchten am Heizofen.**

Bei dem Aufsuchen der günstigsten Bedingungen für das Auftreten stärksten Leuchtens des zerfallenden Ozons zeigte sich nun je nach der Art des verwendeten Sauerstoffs eine verschiedene Färbung des Leuchtens. Bei dem fast reinen Sauerstoff oder auch bei nicht getrocknetem Sauerstoff, der mit geringen Spuren Stickstoff verunreinigt war, erschien das Leuchten bläulich, bei gut getrocknetem, mit etwas Stickstoff verunreinigtem Sauerstoff erschien es gelblich, um bei trockenem, stark mit Stickstoff gemischtem Sauerstoff eine gelblich-orange Färbung anzunehmen. Hiernach war zu vermuten, daß bei ozonisierten Stickstoff—Sauerstoffgemischen neben dem reinen Leuchten, das durch eine der Sauerstoff-Modifikationen hervorgerufen wurde, auch noch Leuchten des Stickstoffs oder von Stickstoff—Sauerstoffverbindungen auftrat, wodurch das mehr gelblich-orangefarbene Leuchten hervorgerufen wurde. Durch geeignete Mischung von Sauerstoff und Stickstoff und deren entsprechende Vorbehandlung war es mir also gegeben, das Leuchten des Ozons, der Stickstoff—Sauerstoffverbindungen oder beider gemeinsam zu untersuchen. Die Stärke des Leuchtens konnte in allen Fällen noch dann etwas gesteigert werden, wenn gleichzeitig mit dem ozonisierten Gasstrom mittels eines Druckgebläses Luft gegen den Heizkörper geblasen wurde, die durch Terpentinöl geperlt war. Eine Änderung in der Art der Spektren rief diese Beimischung, wie hier schon vorgreifend bemerkt sei, nicht hervor.

### **7. Die Spektrogramme.**

Die Einzelheiten in den erhaltenen Spektrogrammen kleiner Ausdehnung sind natürlich so fein und dadurch auch so lichtschwach, daß sie für eine Reproduktion nicht geeignet sind.

### **8. Besprechung der möglichen Spekttra.**

Um die in den Spektrogrammen aufgefundenen Linien und Banden zu identifizieren, ist es notwendig, sich einen genaueren Überblick über die bereits bekannten Emissions- und Absorptions-

spektren des Sauerstoffs, des Ozons, des Stickstoffs und der Stickstoff—Sauerstoffverbindungen zu verschaffen. Genaue Übersichten und Darstellungen der verschiedenen Spektren findet man in dem Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser.<sup>1)</sup>

a) Emissionsspektren des Sauerstoffs.

Beim Sauerstoff können zunächst zwei kontinuierliche Spektren unterschieden werden. Nach Wüllner<sup>2)</sup> tritt bei Entladungen unter vermehrtem Druck des Sauerstoffs ein kontinuierlicher Grund im Blaugrün auf. Er wird bei wachsendem Druck heller und verbreitert sich nach dem violetten Ende des Spektrums. Nach Schuster<sup>3)</sup> wird im Geislerrohr bei schwacher Erregung ein kontinuierliches Spektrum erzeugt. Schuster schließt aus seinen Versuchen, daß dieses Spektrum dem Sauerstoff angehört, während es J. Stark<sup>4)</sup> einer Verunreinigung oder dem Ozon zuordnet.

Ferner sind beim Sauerstoff in Emission zwei Linienspektren gefunden worden, das sogenannte Serien- oder Compoundspektrum und das elementare Linienspektrum. Nach den schon erwähnten Versuchen Schusters<sup>5)</sup> leuchtet Sauerstoff bei schwacher Erregung gelb. Es zeigt sich, wie schon angegeben, ein kontinuierliches Spektrum, welches am stärksten im Blaugrün ist. Bei stärkerer Erregung treten Linien auf, die zuerst schon zu einem Teil von Plücker<sup>6)</sup> gesehen und gemessen wurden. Noch stärkere Erregung läßt diese Linien schwächer werden und schließlich verschwinden, um nun ein anderes Spektrum mit vielen Linien auftreten zu lassen. Schuster nahm an, daß man es im zweiten Fall mit einer einfacher gebauten Molekel zu tun hat; er nannte daher das erste Spektrum Compoundspektrum, das zweite jedoch elementares Spektrum. Das Compoundspektrum erhielt später durch Runge und Paschen den Namen Serienspektrum. Es besteht nach Messungen von Paschen<sup>7)</sup> und von Runge und Paschen<sup>8)</sup> aus drei Serien von Triplets und drei Serien von Paaren; es erstreckt sich nach Messungen der ge-

<sup>1)</sup> H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 1900—1912.

<sup>2)</sup> A. Wüllner, Wied. Ann. **38**, 619. 1889.

<sup>3)</sup> A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **27**, 383. 1878; Phil. Trans. **170**, I, 37. 1879.

<sup>4)</sup> J. Stark, Ann. d. Phys. (4) **26**, 806. 1908.

<sup>5)</sup> A. Schuster, l. c.

<sup>6)</sup> Plücker, Pogg. Ann. **107**, 497 u. 638. 1859.

<sup>7)</sup> Paschen, Ann. d. Phys. (4) **27**, 537. 1908.

<sup>8)</sup> Runge u. Paschen, Wied. Ann. **61**, 641. 1897.

nannten Autoren und Messungen von Schniederjost<sup>1)</sup> von 13164 bis 2112 A.-E. Von dem elementaren Linienspektrum, das im ganzen wesentlich linienreicher als das Serienspektrum ist, liegen nur wenige Linien in dem langwelligen Bereich. Der linienreichere Teil erstreckt sich von 5207—2225 A.-E. Die Messungen über dieses Spektrum von Neovius<sup>2)</sup>, Schuster<sup>3)</sup>, Eisig<sup>4)</sup>, Lunt<sup>5)</sup>, Exner und Haschek<sup>6)</sup>, Frost und Adams<sup>7)</sup>, Paschen<sup>8)</sup>, Deslandres<sup>9)</sup>, Schniederjost<sup>10)</sup> finden sich in dem Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser zusammengestellt.

Ferner ist das negative Bandenspektrum des Sauerstoffs in Betracht zu ziehen, das im Geislerrohr am negativen Pol auftritt, sich bei abnehmendem Druck aber auch über das ganze Rohr erstreckt. Schuster<sup>11)</sup> schreibt dieses Spektrum einer besonders gebauten Molekel zu, das sich an der Kathode langsam bildet und verschwindet. Dieses Spektrum besteht bei kleinerer Dispersion aus unscharfen Banden, die sich bei stärkerer Dispersion in einzelne Linien auflösen. Es kommen Banden mit den Grenzen 6853—6567, 6425 bis 6301, 6032—5783, 5646—5500 und 5296—5196 A.-E. in Frage. Messungen liegen nach dem Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser vor von Schuster<sup>12)</sup>, Wüllner<sup>13)</sup>, Schniederjost<sup>14)</sup>, Stark<sup>15)</sup>, Steubing<sup>16)</sup>, Croze.<sup>17)</sup>

Dem Sauerstoff wird durch J. Stark<sup>18)</sup> auch das Spektrum der sogenannten „ultravioletten Wasserdampfbanden“ zugeschrieben, das

<sup>1)</sup> J. Schniederjost, Ztschr. f. wiss. Phot. **2**. 266. 1904.

<sup>2)</sup> O. Neovius, Bih. till kgl. Svenska Vet. Akad. Handl. **17**. 1. Nr. 8. 1891.

<sup>3)</sup> A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **27**. 383. 1876; Phil. Trans. **170**. 37. 1879.

<sup>4)</sup> M. Eisig, Wied. Ann. **51**. 747. 1894.

<sup>5)</sup> J. Lunt, Ann. Cape Observ. **10**. 2. 5B. 1906.

<sup>6)</sup> F. Exner u. E. Haschek, Wellenlängen-Tabelle, Leipzig 1902.

<sup>7)</sup> E. B. Frost u. W. S. Adams, Astrophys. Journ. **16**. 119. 1902.

<sup>8)</sup> F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **23**. 261. 1907.

<sup>9)</sup> H. Deslandres, Ann. chim. et phys. (6) **15**. 5. 1888.

<sup>10)</sup> J. Schniederjost, l. c.

<sup>11)</sup> A. Schuster, l. c.

<sup>12)</sup> A. Schuster, l. c.

<sup>13)</sup> A. Wüllner, Wied. Ann. **8**. 253. 1879; **38**. 619. 1889.

<sup>14)</sup> J. Schniederjost, l. c.

<sup>15)</sup> J. Stark, Ann. d. Phys. (4) **26**. 806. 1908.

<sup>16)</sup> W. Steubing, Ann. d. Phys. (4) **33**. 553. 1910.

<sup>17)</sup> F. Croze, C. R. **153**. 664. 1911.

<sup>18)</sup> J. Stark, Ann. d. Phys. (4) **26**. 806. 1908.



vornehmlich von Liveing und Dewar<sup>1)</sup>, Deslandres<sup>2)</sup>, Eder<sup>3)</sup> u. a. besonders untersucht wurde. Es wird in jeder Flamme und in jedem Geislerrohr, das Feuchtigkeit enthält, beobachtet. Nach eingehenden Versuchen von Steubing<sup>4)</sup> wird dieses Spektrum ebenfalls im Gegensatz zu den anderen Autoren dem Sauerstoff zugeordnet und als 1. ultraviolettes Bandenspektrum des Sauerstoffs bezeichnet. Nach Eder<sup>3)</sup> liegen die Banden zwischen 2448,6 bis 2588,7; 2607,6—2806,3; 2810,8—3057,5; 3063,8—3332,5; 3428,0 3552,5 A.-E.

Endlich ist noch das 2. ultraviolette Bandenspektrum oder das Schumannsche<sup>5)</sup> Spektrum bekannt, das im äußersten Ultraviolett zwischen 1919,2 und 1831,2 A.-E. liegt. Auch Steubing<sup>6)</sup> untersuchte dieses Spektrum und fand ein Fluoreszenzspektrum des Sauerstoffs, das in seinen Kanten mit dem Schumannschen Emissionsspektrum übereinstimmt.

#### b) Emissionsspektrum des Ozons.

Ein Emissionsspektrum des Ozons wurde durch J. Stark<sup>7)</sup> im Glimmstrom bei niedrigem Druck aufgefunden; es erstreckt sich vom Blaugrünen bis zum Ultraviolett und stimmt mit den bekannten Absorptionsbanden gut überein. Auf die Lage dieser Emissionsbanden komme ich an späterer Stelle zurück.

#### c) Absorptionsspektren des Sauerstoffs.

An Absorptionsbanden des Sauerstoffs ist zunächst ein Bandenspektrum bekannt, dessen Banden als terrestrische Banden im Sonnenspektrum auftreten zwischen 759—770, 687—696, 628—635, 529 bis 583, 537—540  $\mu\mu$ .

Von Janssen<sup>8)</sup> wurden Absorptionsbanden des Sauerstoffs ent-

<sup>1)</sup> G. D. Liveing u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **30**. 580. 1880 u. **33**. 274. 1882; Phil. Trans. **129**. 271.

<sup>2)</sup> H. Deslandres, Ann. chim. et phys. (6) **15**. 5. 1888.

<sup>3)</sup> J. M. Eder, Denkschr. Wien. Ak. 57. 1890.

<sup>4)</sup> W. Steubing, Ann. d. Phys. (4) **33**. 553. 1910; (4) **39**. 1408. 1912.

<sup>5)</sup> V. Schumann, Astrophys. Journ. **27**. (2) 87. 1908; Smithon. Contrib. **29**. Nr. 1413. 1903.

<sup>6)</sup> W. Steubing, l. c.

<sup>7)</sup> J. Stark, Ann. d. Phys. (4) **43**. 319. 1914.

<sup>8)</sup> J. Janssen, C. R. **102**. 1352. 1886; Chem. News **54**. 19. 1886; C. R. **106**. 1118. 1888; Rep. Brit. Ass. 1888. 547.

deckt, die bei sehr hohen Drucken hervorgerufen werden können, deren Intensität proportional dem Quadrat des Druckes wächst. Sie wurden näher durch Liveing und Dewar<sup>1)</sup> untersucht und reichen nach ihren Untersuchungen von 6410—6190, 5869—5635, 5350 bis 5280, 4820—4710, 4480—4455, 3820, 3600, 3440 A.-E. Nach Olszewski<sup>2)</sup> sind diese Banden auch im flüssigen Sauerstoff zu finden.

Unterhalb 336  $\mu\mu$  wird von Sauerstoff nach Liveing und Dewar<sup>1)</sup> alles Licht bei 80 Atm. Druck in einer Röhre von 18 m Länge absorbiert. Nach Kreuzler<sup>3)</sup> sind für Sauerstoff von Atmosphärendruck die folgenden Absorptionskonstanten maßgebend: bei 193  $\mu\mu$  0,00335, bei 186  $\mu\mu$  0,02057. Schumann<sup>4)</sup> findet völlige Absorption unterhalb 185  $\mu\mu$ , und um 185  $\mu\mu$  eine Reihe von Absorptionslinien. Lyman<sup>5)</sup> konnte die Absorption bis 1300 A.-E. verfolgen und stellte fest, daß sie ihr Maximum zwischen 1500 und 1400 A.-E. habe. Der volle Absorptionsbereich erstreckt sich von 250—120  $\mu\mu$ . Im ganzen sichtbaren Gebiet ist keine weitere Absorption bekannt.

#### d) Absorptionsspektren des Ozons.

Von besonderem Interesse für den hier vorliegenden Fall sind nun die Untersuchungen über die Absorptionsspektren des Ozons. Die ältesten Beobachtungen sind von Chappuis<sup>6)</sup> ausgeführt worden. Er erhielt in einer Röhre von 4,5 m Länge 11 Absorptionsbanden mit den Wellenlängen: 628,5; 609,5—593,5; 577,0—560,0; 547,0 bis 544,5; 535,0—527,0; 508,5—502,0; 492,5—491,0; 484,5—479,0; 470,0—468,5; 464,5—460,0; 444,0  $\mu\mu$ . Von diesen Banden ist das zweite Band das stärkste. Bei steigendem Druck wächst die Intensität proportional dem Druck. Mit abnehmender Temperatur werden die Banden stärker. Im Ultraviolett findet Chappuis keine weiteren Banden. Durch Schöne<sup>7)</sup> wurden außer den genannten Banden

<sup>1)</sup> G. D. Liveing u. J. Dewar, Phil. Mag. (5) **26**. 286. 1888; Pro. Roy. Soc. **46**. 222. 1889; Phil. Mag. (5) **34**. 205. 1892; Astron. and Astroph. **11**. 705. 1892.

<sup>2)</sup> K. Olszewski, Wied. Ann. **33**. 570. 1888.

<sup>3)</sup> H. Kreuzler, Ann. d. Phys. (4) **6**. 398. 1901.

<sup>4)</sup> V. Schumann, Smith. Contrib. to knowledge **29**. Nr. 1413. 1903.

<sup>5)</sup> Th. Lyman, Astroph. Journ. **28**. 52. 1908.

<sup>6)</sup> J. Chappuis, C. R. **91**. 985. 1880; **94**. 858. 1882; Ann. sc. ec. norm. sup. (2) **11**. 137. 1882.

<sup>7)</sup> E. Schöne, J. soc. chim. Russe 1884. 250; J. chem. soc. **48**. 713. 1884; Chem. News. **69**. 289. 1894.

noch Banden bei 516 und 452  $\mu\mu$  beobachtet. Hartley<sup>1)</sup> vermutete als erster, daß Ozon in der Atmosphäre das Ende in dem Sonnenspektrum bedingt, es also starke ultraviolette Absorption zeige. Er fand ein Absorptionsband von 285—233  $\mu\mu$ , welches sich bei längeren Schichten nach dem langwelligeren Ende des Spektrums ausbreitet, jedoch nicht über 316  $\mu\mu$  hinausgeht. Die Angaben, insbesondere über die Absorption des ultravioletten Teiles des Sonnenspektrums in der Atmosphäre wurden durch E. Meyer<sup>2)</sup> bestätigt. Alsdann ist das Absorptionsspektrum des Ozons durch E. Ladenburg und E. Lehmann<sup>3)</sup> näher untersucht worden. Sie finden in einem 1 m langen Rohr bei 50 mm Druck bei der Untersuchung des gasförmigen, sehr hochprozentigen Ozons die folgenden Banden, von denen sie die unter I angegebenen mit dem Spektrometer, die unter II angegebenen mit dem Spektrographen ermittelten.

	I	II
1.	627	—
2.	607—594	624—594
3.	588	—
4.	579—560	576—560
5.	551—546	547—543
6.	537—526	531—526
7.	516	516
8.	508—499	504—496
9.	494—490	—
10.	484—478	487—484
11.	470	475—471
12.	462—459	463
13.	449	453—449
14.	—	433

Mit zunehmender Konzentration verbreitern sich die Streifen; die Angaben über die Wellenlängen entsprechen den äußersten Grenzen. Außer diesen Streifen war eine allgemeine Deckung des langwelligen Teil des Spektrums bis 500  $\mu\mu$  zu erkennen. Im Ultravioletten finden die Autoren bei geringer Konzentration Absorption bis 316  $\mu\mu$  in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtern. Bei höherer Konzentration erhielten sie an den Grenzen des durchgelassenen Lichtes eine große Reihe von Absorptionsstreifen, die bei zunehmender Konzentration immer weiter sich in das langwellige Gebiet erstreckten. Bei der höchsten erreichten Konzentra-

<sup>1)</sup> W. N. Hartley, J. chem. soc. **39**. 57. 1881; **39**. III. 1881; Nat. **39**. 474. 1889.

<sup>2)</sup> Edgar Meyer, Ann. d. Phys. **12**. 849. 1903.

<sup>3)</sup> E. Ladenburg u. E. Lehmann, Ann. d. Phys. **21**. 305. 1906.

tion verlief die Absorption bis 338,8  $\mu\mu$  vollständig. Als bisher nicht bekannte Absorptionsstreifen beobachteten sie die folgenden Banden bei 322; 323,5; 327; 329,5; 333; 334,3; 337,6; 340,9; 343,5; 346; 350,3; 356,6  $\mu\mu$ . Bei flüssigem Ozon waren keine Absorptionsbanden in dem sichtbaren Gebiet des Spektrums zu sehen, sondern nur eine allgemeine Absorption bis etwa 500  $\mu\mu$ . Im ultravioletten Teil des Spektrums fanden sie bei flüssigem Ozon ebenfalls keine Streifen, sondern nur eine allgemeine Absorption, die sich bei zunehmender Konzentration in das Gebiet des langwelligen Teils des Spektrums ausbreitete. Die vollkommene Absorption reicht aber hier nicht so weit wie beim gasförmigen Ozon, obgleich eine allgemeine Schwächung des Lichtes sich weiter bis in das sichtbare Gebiet bemerklich machte.

#### e) Spektren des Stickstoffs.

Wenden wir uns nun den Spektren des Stickstoffs zu. Stickstoff besitzt zunächst auch ein Linienspektrum, für welches Linien von etwa 660 bis etwa 330  $\mu\mu$  gemessen wurden. Messungen liegen hier nach dem Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser vor von Neovius<sup>1)</sup>, Hemsalech<sup>2)</sup>, Huggins<sup>3)</sup>, Plücker<sup>4)</sup>, Thalen<sup>5)</sup>, Hagenbach und Konen<sup>6)</sup>, Exner und Haschek<sup>7)</sup>, Hartley und Adeney<sup>8)</sup>.

An Bandenspektren sind beim Stickstoff zu unterscheiden die 1., 2. und 3. positive Gruppe nach Deslandres Bezeichnung und die negative Gruppe nach Deslandres oder die Banden des negativen Pols. Die beiden ersten positiven Gruppen werden jetzt eindeutig dem Stickstoff zugeordnet, während die 3. positive Gruppe schon durch Deslandres einer Verbindung von N + O zugeschrieben wurde. Die 1. positive Gruppe reicht von etwa 764—503  $\mu\mu$ , die 2. positive Gruppe von etwa 530—281  $\mu\mu$ , die 3. positive Gruppe von etwa 300 bis etwa 205  $\mu\mu$ . Die Banden des negativen Pols erstrecken sich über die Wellenlängen von etwa 523 bis etwa 397  $\mu\mu$ .

<sup>1)</sup> O. Neovius, *Bih. Svenska Vet. Akad. Handl.* **17.** 1. Nr. 8. 1891.

<sup>2)</sup> G. A. Hemsalech, *Rech. exper.* Paris 1901.

<sup>3)</sup> W. Huggins, *Phil. Trans.* **154.** II. 139, 1864.

<sup>4)</sup> J. Plücker u. J. W. Hittorf, *Phil. Trans.* **155.** 1. 1865.

<sup>5)</sup> R. Thalen, *Nova acta reg. soc. sc. Upsal.* (3) 6. 1868.

<sup>6)</sup> A. Hagenbach u. H. Konen, *Atlas d. Em. u. Abs. Spektren*, Jena 1905.

<sup>7)</sup> F. Exner u. E. Haschek, *Tab. d. Funkensp.* 1902.

<sup>8)</sup> W. N. Hartley u. W. E. Adeney, *Phil. Trans.* **175.** 63. 1884.

Messungen über diese Banden liegen unter anderen vor von Smyth<sup>1)</sup>, v. d. Helm<sup>2)</sup>, Angström u. Thalen<sup>3)</sup>, Hasselberg<sup>4)</sup>, Lecoq<sup>5)</sup>, Salet<sup>6)</sup>, Ames<sup>7)</sup>, Deslandres<sup>8)</sup>, Eder u. Valenta<sup>9)</sup>, Schniederjost<sup>10)</sup>.

Außer diesen Spektren des Stickstoffs gibt es noch das sogenannte Ammoniakspektrum mit Banden und Linien von etwa 660—450  $\mu\mu$ , jedoch ist es weniger gut bekannt und untersucht; es wird auch für die vorliegenden Untersuchungen kaum in Frage kommen.

#### f) Spektren der N + O-Verbindungen.

Besonders wichtig aber für die Erkenntnis der bei den gemachten Versuchen möglicherweise auftretenden Spektren sind die Absorptionsspektren der N + O-Verbindungen. Ein Absorptionsspektrum des reinen Stickstoffs ist nicht bekannt, jedoch ist bei NO<sub>2</sub> ein vollkommen diskontinuierliches Spektrum beobachtet worden. In dünner Schicht betätigt sich die Absorption im Blau und Violett, um bei zunehmender Dichte und Dicke der Schicht nach den langen Wellen zu rücken. Untersuchungen an N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lassen dasselbe Spektrum erkennen, so daß es sich infolge Zerfalls um Beobachtung desselben Spektrums von NO<sub>2</sub> handelt.

Nun haben schon Hautefeuille und Chappuis<sup>11)</sup> gefunden, daß bei dem Vorhandensein eines trockenen Gemisches von Sauerstoff und Stickstoff im Ozonisorator beim Ozonisieren eine höhere Oxydationsstufe des Stickstoffs entsteht, die sie Übersalpetersäure, acide pernitrique, nannten und für welche Verbindung sie die Formel N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> fanden. Dieser Körper zeigt in Absorption die folgenden charakteristischen Banden:

668—665	617
639	606
632—628	598
628—625	590—588,5

<sup>1)</sup> C. P. Smyth, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, **33**, III. 415. 1887.

<sup>2)</sup> R. v. d. Helm, Diss. Bonn 1910.

<sup>3)</sup> A. J. Angström u. R. Thalen, Nova acta reg. soc. sc. Upsal. (3) **9**. 1875.

<sup>4)</sup> B. Hasselberg, Mem. ac. St. Petersb. (7) **32**. 1885.

<sup>5)</sup> Lecoq de Boisbaudran, Spektres lumineux, Paris 1874.

<sup>6)</sup> G. Salet, Ann. Chim. et phys. (4) **28**, 5. 1873.

<sup>7)</sup> J. S. Ames, Phil. Mag. (5) **30**, 48. 1890.

<sup>8)</sup> H. Deslandres, C. R. **104**, 972. 1887; Ann. chim. et phys. (6) **15**, 5. 1888.

<sup>9)</sup> J. M. Eder u. E. Valenta, Denkschr. Wien. Ak. **60**, 241. 1893.

<sup>10)</sup> J. Schniederjost, Ztschr. f. wiss. Photogr. **2**, 265. 1904.

<sup>11)</sup> Hautefeuille u. Chappuis, C. R. **92**, 80. 1881; **94**, 1112 u. 1306. 1882; Ann. sc. école norm. sup. (2) **11**, 137. 1882 u. (3) **1**, 103. 1884.

von denen die 1. und 4. am schärfsten und schon in einer Schicht von nur 10 cm erkennbar sind. Die 2. und 5. Schicht erscheinen jedoch erst bei einer Schichtlänge von 2 m. E. Ladenburg und E. Lehmann<sup>1)</sup> beobachteten neben den schon oben angegebenen Absorptionsbanden des Ozons im flüssigen Ozon noch 5 Banden bei

670—667  
638  
628  
622  
610

von denen sie ebenfalls die 1. und 4. als auffallend stark und scharf bezeichnen. Im Gegensatz zu den Ozon-Absorptionsbanden erschienen diese Banden immer erst dann, wenn schon der größte Teil des Ozons verdampft war. Sie verschwanden auch zuerst, während die Ozonbanden noch tagelang sichtbar blieben. Da sie diese Banden, die der Lage nach fast völlig mit den von Hautefeuille und Chappuis gefundenen Banden einer Stickstoff—Sauerstoffverbindung übereinstimmen, jedoch auch in sorgfältig gereinigtem Sauerstoff erhielten, so schreiben sie diese Banden einer höheren Sauerstoffverbindung als Ozon zu.

Sehr weitgehende Untersuchungen über die Entstehung von Stickstoff—Sauerstoffverbindungen, die beim Ozonisieren eines Gemisches von Stickstoff und Sauerstoff durch stille Entladungen entstehen, sind von E. Warburg und G. Leithäuser<sup>2)</sup> ausgeführt worden. Nach ihren Untersuchungen entstehen bei der stillen Entladung in atmosphärischer Luft  $O_3$ ,  $N_2O$ ,  $N_2O_5$ . Diese letztgenannten Stickoxyde besitzen kein Absorptionsspektrum im sichtbaren oder ultravioletten Gebiet, sie sind aber durch ausgeprägte Absorptionsbanden im Ultraroten charakterisiert. Neben diesen genannten Verbindungen tritt aber bei der stillen Entladung noch eine höhere Oxydationsstufe des Stickstoffs auf, ein Körper, den sie *Y* nennen, der mit dem von Hautefeuille und Chappuis gefundenen Stickoxyd, das diese nach der Formel  $N_2O_8$  zusammengesetzt hielten, übereinstimmt. E. Warburg und G. Leithäuser wiesen nach, daß dieser Körper *Y* entsteht, wenn Ozon irgendwelcher Herkunft mit  $N_2O_5$  in Berührung kommt, so daß sein Auftreten im Ozonisorator nicht primärer, sondern sekundärer Art ist. Der Gehalt an *Y* steigt

<sup>1)</sup> E. Ladenburg u. E. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) 21. 305. 1906.

<sup>2)</sup> E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. (4) 20. 743. 1906; (4) 23. 209. 1907; (4) 28. 313. 1909.

mit dem Wachsen der Konzentrationen an  $O_3$  und  $N_2O_5$ . Es wurde nun auch das Absorptionsspektrum des Körpers  $Y$  untersucht, und zwar einmal in einem Gemisch, das neben Ozon viel  $N_2O_5$  und einem Gemisch, das wenig  $N_2O_5$  enthielt. Es wurden Absorptionsstreifen und Linien gefunden, die sich mit den von Hautefeuille und Chappuis und von Ladenburg und Lehmann gemessenen Banden im wesentlichen decken. Neben den bisher bekannten Banden treten vor allem im Grün noch eine größere Zahl von schwachen Linien auf, deren Beobachtungsmöglichkeit sie der hohen Konzentration im untersuchten Gemisch zuschreiben. Bei beiden untersuchten Gemischen verschiedener Konzentration trat das Absorptionsspektrum des  $Y$  stark hervor, bei dem Gemisch mit der geringen Menge  $N_2O_5$  erst dann, wenn das Gas auf  $60^\circ$  erwärmt wurde. Das beobachtete Absorptionsspektrum ist das folgende:

viel $N_2O_5$	wenig $N_2O_5$
662—660	664—660
637,6	637
629—625	630—626
623—622	624—622
613	613
604	604
596	597
589	589
581	581
559	559
547	546
536	536
528	529
—	521
—	513

Hautefeuille und Chappuis hatten schon gefunden, daß mit der Zeit das Spektrum des  $Y$  verschwindet, wobei zuerst die Linien im Grün, zuletzt die Linien im Rot unsichtbar wurden. E. Warburg und G. Leithäuser stellten das gleichzeitige Verschwinden des Ozons mit dem Verschwinden des Spektrums des  $Y$  fest. Als Erklärung hierfür findet sich die folgende:  $N_2O_5$  zerfällt unter Bildung von  $N_2O_4$ ; dieses wird aber wieder durch  $O_3$  zu  $N_2O_5$  und weiter zu  $Y$  oxydiert. Dieser Vorgang bedingt den Zerfall der gesamten Menge des vorhandenen Ozons. Nach dem Verschwinden des Ozons fängt das für sich instabile  $N_2O_5$  an, in  $N_2O_4$  und  $NO_2$  zu zerfallen, so daß nunmehr das Absorptionsspektrum des  $NO_2$  auftritt. Hieraus erklärt sich auch die Erscheinung, daß das Spektrum des  $Y$  um so schneller verschwindet, je höher die Konzentration des  $N_2O_5$  war, um so stärker also vorher das Spektrum von  $Y$

auftrat. Nach diesen Versuchen ist also nun, da der Nachweis für die Entstehung von  $N_2O$  und  $N_2O_5$  primär bei der stillen Entladung neben  $O_3$  gebracht war, das Auftreten des Absorptionsspektrums des sekundär gebildeten  $Y$  in dem ozonisierten Luftgemisch, das zuerst durch Hautefeuille und Chappuis gefunden war, vollkommen erklärlich. Besonders wäre hier noch aus den angegebenen Versuchen zu erwähnen, daß Wasser in dem das  $Y$  enthaltenden Gemisch das Spektrum des  $Y$  zum Verschwinden bringt.

g) Das Nachleuchten des Stickstoffs.

Hiermit ist die Reihe der für die vorliegenden Untersuchungen in Betracht zu ziehenden Emissions- und Absorptionsspektren des Sauerstoffs und Stickstoffs und ihrer Verbindungen erschöpft. Es ist jedoch noch zu erörtern, ob das vielfach beobachtete Nachleuchten in Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff nach dem Durchgang von elektrischen Entladungen nicht auch für die hier ausgeführten Versuche in Frage kommt. Anscheinend muß man hier zwei Arten des Leuchtens unterscheiden. Das Nachleuchten tritt entweder in Stickstoff auf, dem Sauerstoff zugesetzt ist, oder es tritt in reinem Stickstoff auf und ist hier einer „chemisch aktiven Modifikation des Stickstoffs“ zuzuschreiben. Strutt<sup>1)</sup> gibt an, daß reiner trockener, von Stickstoff freier Sauerstoff nicht leuchtet, daß aber bei Luft ein helles gelblich-grünes Leuchten eintritt, das durch Anreicherung der Luft mit Sauerstoff verbessert wird. Dieses Nachleuchten nach Durchgang elektrischer Entladungen ist nach seiner Ansicht, die er mit anderen Forschern teilt, mit dem Auftreten von Ozon zu erklären, das andere vorhandene Körper oxydiert. So erhielt er auch das Nachleuchten, wenn er Stickoxyde aus der Siemens-Ozonröhre mit Ozon mischte. Er beobachtete das Nachleuchten in einem kleinen Spektroskop und fand ein kontinuierliches Spektrum zwischen 4200 und 6700 A.-E. Im reinen Stickstoff erkennt er in dem Nachleuchten drei Banden im Rot, Gelb und Grün. Die Ansicht anderer Forscher, daß für dieses Nachleuchten Spuren von Sauerstoff erforderlich seien, bestreitet er. F. Comte<sup>2)</sup> hielt nach seinen Versuchen die Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff für das Auftreten des Nachleuchtens für erforderlich, A. König und

<sup>1)</sup> R. J. Strutt, Proc. Phyl. Soc. London 23. 1910 u. 24. 1911; Phys. Ztschr. 15. 274, 1914.

<sup>2)</sup> F. Comte, Physikal. Ztschr. 14. 74. 1913.



E. Elöd<sup>1)</sup> treten dagegen der Ansicht von Strutt bei. Sie beschreiben das Leuchten als orangegelb und beobachten ebenfalls Banden im Rot, Gelb und Grün, die von Fowler und Strutt<sup>2)</sup> als ein in der Intensitätsverteilung modifiziertes Stickstoffspektrum angesprochen werden. Diese Banden wurden auch von P. Lewis<sup>3)</sup> gesehen. Nach späteren Untersuchungen hält Strutt<sup>4)</sup> auch Spuren von Sauerstoff oder anderer Verunreinigungen für erforderlich, um den aktiven Stickstoff zu erzeugen, der nach Durchgang elektrischer Entladungen noch längeres Nachleuchten zeigt. Er glaubt, daß diese Verunreinigungen katalytisch wirken durch Beladung der Elektronen bei den Entladungsvorgängen, wodurch die Stoßwirkung mit den Stickstoffmolekülen beeinflußt würde. Weitere Beiträge über diese Fragen finden sich bei A. König und E. Elöd<sup>5)</sup>, E. Tiede und Domke<sup>6)</sup>, H. B. Baker<sup>7)</sup> u. a.

### 9. Untersuchung des Leuchtens im Ozonisator.

Mit allen diesen Spektren waren nun die von mir aufgenommenen Spektrogramme des Leuchtens beim Zerfall des Ozons zu vergleichen. Bevor ich diesen Vergleich ausführe, seien noch einige Versuche, die darauf zielten, das Spektrum des in der Ozonröhre unmittelbar auftretenden Leuchtens zu photographieren und zu identifizieren angegeben und besprochen.

Die Berthelotsche Ozonröhre wurde möglichst nahe vor den Spalt des Spektrographen gebracht, nachdem zunächst ein Vergleichsspektrum des Heliums aufgenommen war. Beim Durchströmen des Sauerstoffs aus einer Bombe der Sauerstoff-Fabrik Berlin erschien das Leuchten des Ozonisators im wesentlichen blau. Die Spektrogramme zeigten hier nur Banden der 2. positiven Gruppe des Stickstoffs, die leicht zu identifizieren waren. Bei der Ozonisierung des medizinischen Sauerstoffs der Firma H. Hellige-Freiburg erschien der Ozonisator in einem hellen orangegelben Leuchten. Das aufgenommene Spektrogramm läßt zunächst auch hier wieder

<sup>1)</sup> A. König u. E. Elöd, Phys. Ztschr. **14**. 165. 1913.

<sup>2)</sup> Fowler u. Strutt, Proc. Roy. Soc. London A. **85**. 377. 1911.

<sup>3)</sup> P. Lewis, Ann. d. Phys. (4) **2**. 459. 1900.

<sup>4)</sup> Strutt, Proc. Roy. Soc. London A. **91**. 303. 1915 u. **92**. 438. 1916.

<sup>5)</sup> A. König u. E. Elöd, Chem. Ber. **47**. 523. 1914; Ztschr. f. El. Ch. **21**. 267. 1915.

<sup>6)</sup> E. Tiede u. Domke, Chem. Ber. **47**. 2284. 1914; **49**. 1741. 1916.

<sup>7)</sup> H. B. Baker, Nature **92**. 659 u. **93**. 5. 1914; Chem. Ber. **47**. 801 u. 1049. 1914 u. 2283. 1014; Nature **47**. 2283. 1914.

das Spektrum der 2. positiven Gruppe des Stickstoffs deutlich erkennen; jedoch zeigen sich neben diesen Banden schwach, aber doch meßbar Banden, die dem Ozon und der Stickstoff—Sauerstoffverbindung *Y* zuzuschreiben sind, wie ein Vergleich mit den oben angeführten Absorptionsspektren zeigt. In den nachstehenden Tabellen sind die mit dem Zeißschen Komparator gemessenen Emissionsbanden im Vergleich mit den bekannten Emissions- und Absorptionsbanden aufgeführt. Im weiteren Ultravioletten waren keine Banden auffindbar, einmal, weil hier die starken Stickstoffbanden alle anderen möglichen Banden überdecken, zum anderen aber auch, weil für das weitere Ultraviolett die Ozonröhre mit ihren Glaswänden und ihrer Salzlösung undurchlässig ist.

2. positive Gruppe des Stickstoffs im Leuchten des Ozonisators.

Eigene Beob.      Nach Kayzers Handbuch

457	457,4
449	448,9
442	441,6
436	435,7
434	434,4
427	426,9
420	420,1
414	414,1
406	405,9
400	399,8
394	394,3
380	380,4
376	375,5
371	371,0
358	357,7
354	353,6
337	337,1
316	315,9

Stickoxyd *Y*.

Eigene Beob.	Chappuis	Ladenburg Lehmann	Warburg u. Leithäuser	
			viel	wenig N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Emission	Absorption	Absorption	Absorption	Absorption
669—660	668—665	670—667	662—660	664—660
637	639	638	637,6	637
630—625	632—628	628	629—625	630—626
624—622	628—625	622	623—622	624—622
613	617	—	613	613
597	598	—	596	597
589	590—588,5	588	589	589
581	—	—	581	581
559	—	—	559	559
546	—	—	546	546
536	—	—	536	536
521	—	—	—	521

## Ozon.

Eigene Beob.	Chappuis	Ladenburg u. Lehmann	Stark
Emission	Absorption	Absorption	Emission
608—595	609,5—593,5	607—594	624—594 —
579—563	577—560	579—560	576—560 —
530—529	535—527	537—526	531—526 —
509—500	508,5—502	508—499	504—496 —
492—489	492,5—491	494—490	— 492,5—489
484—479	484,5—479	484—478	487—484 484,5—483
			482,7—479
470—468	470—468,5	470	475—471 470—468,5
465—460	464,5—460	462—459	463 464,5—460
452	452	449	453—449 452
447—445	444	—	— 447,5—445,5

Wir erkennen, daß aus dem Bandenspektrum des Stickstoffs die stärksten Linien vertreten sind. Von dem Ozonspektrum treten fast alle in Absorption im Rot, Gelb, Grün und Blau bekannten Banden auf. Unter diesen Banden sind auch schon einige derjenigen vorhanden, die J. Stark bei der Glimmentladung im Geisslerrohr in Emission gemessen hat.

Die aus dem Absorptionsspektrum der Stickstoff—Sauerstoffverbindung *Y* bekannten Banden finden sich in Emission fast vollständig wieder. Vor allem sind hier die starken Banden im Rot und Gelb vertreten, die mit den entsprechenden Banden des Ozons die gelbliche Farbe des Leuchtens im Ozonisator bedingen. Bei einigen Banden kann es zweifelhaft erscheinen, ob sie dem Ozon oder dem *Y* zuzuschreiben sind, so bei den Banden 630—625  $\mu\mu$ , die sowohl den Banden des Ozons bei 628,5  $\mu\mu$  als auch den Banden des *Y* bei 632—628  $\mu\mu$  nach Chappuis oder bei 628  $\mu\mu$  nach Ladenburg und Lehmann oder bei 629—625  $\mu\mu$  nach Warburg und Leithäuser angehören können.

#### 10. Die beim Zerfall des Ozons, auftretenden Spektralbanden.

Nun seien zunächst, ehe ich zu einer Diskussion der vorstehenden Resultate übergehe, auch noch die Auswertungen der Spektrogramme gegeben, die von dem Leuchten des am Heizofen zerfallenden Ozons gewonnen wurden. Hier treten auf allen Photographien die Banden des Körpers *Y* stark in die Erscheinung; sie waren selbst bei Verwendung des medizinischen Sauerstoffs, der nur Spuren von Stickstoff enthielt, zu erkennen. Dieser Sauerstoff hatte ja auch bei der Untersuchung des Leuchtens im Ozonisator die Banden des *Y* gut gezeigt. Bei Verwendung von einem feuchten

Stickstoff—Sauerstoffgemisch traten diese Banden immer noch schwach auf. Am hellsten erschienen sie auf den Spektrogrammen, wenn ein gut getrocknetes Gemisch, das zur Hälfte aus Sauerstoff und zur Hälfte aus Stickstoff bestand, verwendet wurde. Die aus verschie-

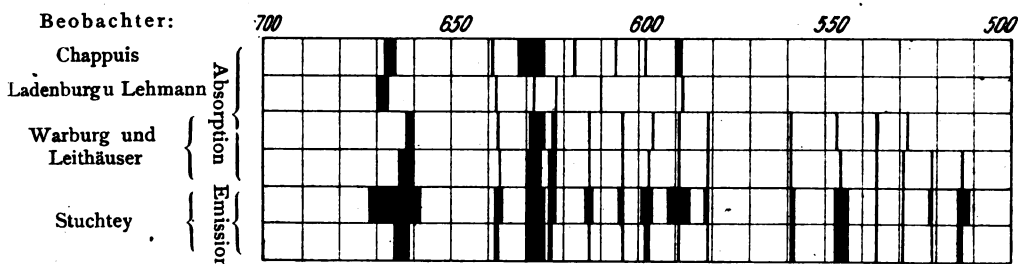


Fig. 2 (zu Tabelle 1).

denen Aufnahmen ermittelten Emissionsbanden des Stickoxyds  $N_2O_5$  sind in der nebenstehenden Tabelle I und in der graphischen Darstellung zu Tabelle I im Vergleich mit den in Absorption von den früher genannten Autoren gefundenen Banden aufgeführt. In der

Tabelle I.

Emissions- und Absorptionsbanden des Stickoxyds  $N_2O_5$ .

Emission		Absorption			
Eigene Beob.		Chappuis	Ladenburg u. Lehmann	Warburg u. Leithäuser	
weiteste Grenzen	engste der Banden			viel	wenig $N_2O_5$
672—658	665—661	668—665	670—667	662—660	664—660
638—636	638—637	639	638	637,6	637
630—625	630—625	632—628	628	629—625	630—626
624—622	623—622	628—625	622	623—622	624—622
614—612	613	617	—	613	613
605—604	604	606	610	604	604
599—596	598—597	598	—	596	597
592—586	589	590—588,5	588	589	589
582—581	581	—	—	581	581
559—558	559—558	—	—	559	559
547—544	547—544	—	—	547	546
536	536	—	—	536	536
529	529	—	—	528	529
522—521	521	—	—	—	521
514—511	514—513	—	—	—	513

ersten Reihe sind die Banden mit ihren Grenzen angegeben, wie sie in ihrer breitesten Ausdehnung gefunden wurden, in der zweiten Reihe dagegen sind die engsten Grenzen angegeben, innerhalb deren

diese Banden nachweisbar waren. Es konnten alle bisher in Absorption bekannten Banden in Emission aufgefunden werden; die Übereinstimmung der Lage der Emissionsbanden mit derjenigen der Absorptionsbanden ist, soweit man sie bei den immerhin verschiedenartigen Beobachtungen erwarten kann, eine recht gute.

In der Tabelle 2 und in der graphischen Darstellung zu Tabelle 2 sind die auf den Photographien erhaltenen und ausgemessenen Emissionsbanden des Ozons aufgeführt. Wieder enthält die erste Reihe die weitesten Grenzen, die zweite Reihe die engsten Grenzen, die für die einzelnen Banden gemessen wurden. Zum Vergleich

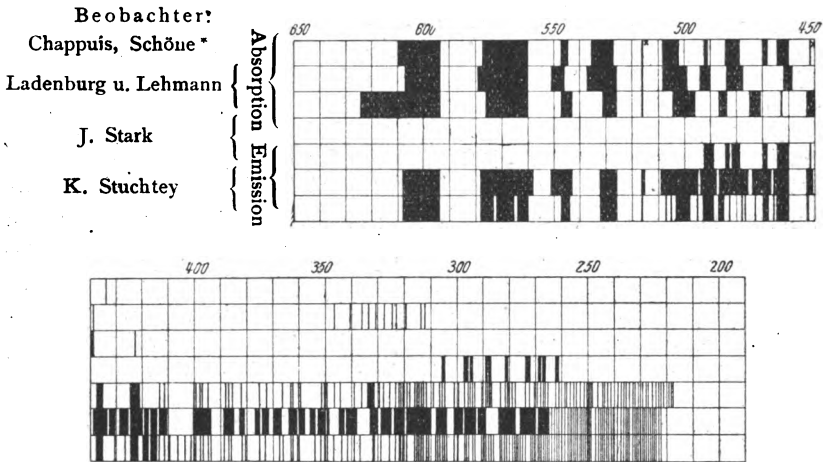


Fig. 3 (zu Tabelle 2).

sind auch hier die bekannten Messungen über die Absorptionsspektren des Ozons mit angegeben. Ferner sind in dieser Tabelle die bereits durch J. Stark bei der Glimmentladung in Geisleröhren in Emission im Grün, Blau, Violett und im Ultraviolett aufgefundenen Banden mit angegeben. Die Übereinstimmung mit den bekannten Banden in Absorption ist auch hier eine recht gute. Ebenso stimmen die im Ultraviolett gemessenen Emissionsbanden des Leuchtens des zerfallenden Ozon mit den von Stark gemessenen Emissionsbanden überein. Die Messungen an den eigenen Emissionsbanden konnten bis zu  $232,5 \mu\mu$  durchgeführt werden, während die von J. Stark gemessenen Emissionsbanden sich noch etwas weiter bis  $228,0 \mu\mu$  erstrecken. Einige der früher in Absorption gemessenen Banden erscheinen auf verschiedenen eigenen Aufnahmen in Einzelbanden aufgelöst, so die Banden um  $570, 500, 480 \mu\mu$ .

Tabelle 2.  
Emissions- und Absorptionsbanden des Ozons.

Emission		Absorption			Emission
Eigene Beob.		Chappuis Schöne*	Ladenburg u. Lehmann		J. Stark
weitere Grenzen der Banden	engste		spekto- skopisch	spekto- photo- graphisch	
608—594	608—594	609,5—593,5	607—594	624—594	—
578—558	578—573	577—560	579—560	576—560	—
—	572—565	—	—	—	—
—	564—560	—	—	—	—
551—543	547—544	547—544,5	551—546	547—543	—
541—539	541—539	—	—	—	—
532—526	532—526	535—527	537—526	531—526	—
519	519	—	—	—	—
516—515	516	516*	516	516	—
509—495	507	508—502	508—499	504—496	—
—	505	—	—	—	—
—	503—498	—	—	—	—
—	495	—	—	—	—
494—488	493—489	492,5—491	494—490	—	492,5—489
487—476	487—485	484,5—479	484—478	487—484	—
—	483	—	—	—	484,5—483
—	480	—	—	—	482,7—479
—	478	—	—	—	—
—	477	—	—	—	—
474—467	473	470—468,5	470	475—471	—
—	470—468	—	—	—	470—468,5
466—460	466	464,5—460	462—459	463	—
—	465—460	—	—	—	464,5—460
453—451	453—452	452*	449	453—449	—
449—444	448—446	444	—	—	452
443—441	441	—	—	—	447,5—445,5
439—436	437	—	—	—	—
435—430	435—432	—	—	433	—
429—428	429—428	—	—	—	435,0—431,5
427—425	427—425	—	—	—	—
424—421	424	—	—	—	—
—	422	—	—	—	423,7
—	420	—	—	—	421,7
—	417	—	—	—	—
—	414	—	—	—	—
—	412	—	—	—	—
—	411	—	—	—	—
410—404	410	—	—	—	410,7
—	408	—	—	—	409,8
—	407	—	—	—	408,2
—	405	—	—	—	407,2
—	404	—	—	—	405
399—395	398,5	—	—	—	—
—	397	—	—	—	398,2
—	396	—	—	—	397,0
393—391	392	—	—	—	395,7
—	390,5	—	—	—	392,1

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Emission		Absorption			Emission
Eigene Beob.		Chappuis Schöne*	Ladenburg u. Lehmann		J. Stark
weiteste Grenzen der Banden	engste		spektro- skopisch	spektro- photo- graphisch	
387—385	385,5	—	—	—	385,3
384—382	383	—	—	—	382,5
380—377	377,5	—	—	—	—
—	376,5	—	—	—	376,8
374—371	373,0	—	—	—	373,0
—	372,5	—	—	—	372,5
370—368	370,5	—	—	—	370,2
—	370,0	—	—	—	369,8
366—364	364,0	—	—	—	—
363—359	362,0	—	—	—	361,8
—	360,0	—	—	—	360,3
—	359,5	—	—	—	359,6
—	357,0	—	—	356,8	356,8
355—353	354,0	—	—	—	354,2
352—348	351,5	—	—	350,3	351,3
—	349,0	—	—	—	—
—	347,0	—	—	346,0	346,5
343—340	342,0	—	—	343,5	344,2—342,1
—	341,5	—	—	340,9	341,5
—	340,0	—	—	—	340,0
339—335	339,0	—	—	337,6	339,5
—	335,5	—	—	334,3	338,0
334—330	333,5	—	—	333,0	335,5
—	332,0	—	—	—	336,6
—	331,5	—	—	—	332,3
—	330,5	—	—	—	331,4
329—320	329,0	—	—	329,5	330,3
—	326,0	—	—	—	329,0
—	325,0	—	—	—	328,0
—	324,5	—	—	—	326,0
—	323,5	—	—	323,5	325,0
—	323,0	—	—	—	324,5
—	321,5	—	—	322,0	323,5
—	320,5	—	—	—	322,7
318—314	318,0	—	—	—	321,8
—	317,5	—	—	—	—
—	316,5	—	—	—	—
—	315,5	—	—	—	316,7
—	314,5	—	—	—	315,7
—	314,0	—	—	—	314,5
311—308	311,0	—	—	—	—
—	309,5	—	—	—	310,9
307—303	307,0	—	—	—	309,3
—	306,5	—	—	—	307,2
—	305,5	—	—	—	307,2—305,9
—	304,0	—	—	—	305,9
—	303,0	—	—	—	304,9
—	303,0	—	—	—	303,9
—	303,0	—	—	—	303,4

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Emission		Absorption			Emission
Eigene Beob.		Chappuis Schöne*	Ladenburg u. Lehmann		J. Stark
weiteste Grenzen der	engste Banden		spektro- skopisch	spektro- photo- graphisch	
302—299	300,5	—	—	—	300,5
—	299,5	—	—	—	299,3
—	299,0	—	—	—	298,6
—	298,0	—	—	—	297,8
—	297,0	—	—	—	297,4
—	296,0	—	—	—	297,2
294—288	293,5	—	—	—	293,5
—	293,0	—	—	—	—
—	292,0	—	—	—	291,7
—	291,0	—	—	—	290,7
—	290,0	—	—	—	290,2
—	289,0	—	—	—	289,1
—	288,0	—	—	—	—
—	287,5	—	—	—	287,6
—	287,0	—	—	—	—
286—280	286,0	—	—	—	—
—	285,0	—	—	—	—
—	284,0	—	—	—	284,0
—	282,5	—	—	—	282,3
—	281,5	—	—	—	—
—	280,5	—	—	—	280,5
279—275	279,0	—	—	—	279,2
—	278,5	—	—	—	—
—	278,0	—	—	—	278,0
—	277,0	—	—	—	277,2
—	276,5	—	—	—	276,5
—	275,5	—	—	—	275,2
—	275,0	—	—	—	—
—	274,0	—	—	—	—
—	273,0	—	—	—	—
—	272,5	—	—	—	272,3
—	271,0	—	—	—	271,0
—	270,0	—	—	—	—
—	269,0	—	—	—	269,4
—	268,0	—	—	—	268,2
—	267,0	—	—	—	267,2
—	266,5	—	—	—	—
—	265,5	—	—	—	265,5
—	265,0	—	—	—	264,8
—	264,0	—	—	—	—
—	263,0	—	—	—	263,2
—	262,5	—	—	—	—
—	262,0	—	—	—	261,7
—	261,0	—	—	—	—
—	260,5	—	—	—	260,3
—	260,0	—	—	—	259,7
—	259,5	—	—	—	259,2
—	259,0	—	—	—	258,5
—	257,0	—	—	—	—



Tabelle 2 (Fortsetzung).

Emission		Absorption				Emission
Eigene Beob.		Chappuis Schöne*	Ladenburg u. Lehmann		J. Stark.	
weiteste Grenzen der Banden	engste		spektro- skopisch	spektro- photo- graphisch		
—	256,0	—	—	—	—	256,4
—	255,0	—	—	—	—	—
—	254,5	—	—	—	—	254,6
—	254,0	—	—	—	—	—
—	253,0	—	—	—	—	253,2
—	252,5	—	—	—	—	252,7
—	251,0	—	—	—	—	251,2
—	250,5	—	—	—	—	—
—	250,0	—	—	—	—	250,0
—	249,0	—	—	—	—	248,8
—	247,5	—	—	—	—	247,6
—	246,5	—	—	—	—	246,4
—	245,5	—	—	—	—	245,7
—	245,0	—	—	—	—	—
—	244,5	—	—	—	—	244,5
—	243,0	—	—	—	—	243,2
—	242,0	—	—	—	—	242,0
—	241,5	—	—	—	—	—
—	241,0	—	—	—	—	241,0
—	240,0	—	—	—	—	—
—	239,5	—	—	—	—	—
—	239,0	—	—	—	—	239,2
—	238,0	—	—	—	—	238,0
—	237,0	—	—	—	—	237,0
—	236,0	—	—	—	—	—
—	235,5	—	—	—	—	235,5
—	235,0	—	—	—	—	—
—	234,5	—	—	—	—	—
—	234,0	—	—	—	—	234,4
—	233,0	—	—	—	—	233,2
—	232,5	—	—	—	—	232,5

Diese Banden gehören zu denjenigen, die nach Chappuis in der Absorption am leichtesten erscheinen. Bei einigen wenigen Banden war es zweifelhaft, ob sie dem *Y* oder dem Ozon angehören, doch ließ sich in den meisten Fällen auf die Zugehörigkeit aus dem Verhalten der anderen Banden derselben Photographie schließen.

Andere Linien oder Banden, die nicht mit den Absorptionsbändern des Ozons oder des *Y* übereinstimmten, zeigen die Photographien nicht. So fehlten jegliche Linien oder Banden, die dem Stickstoff oder anderen Stickstoff—Sauerstoffverbindungen als dem *Y* zuzuschreiben wären. Nur bei wenigen Messungen zeigten sich Linien, die vielleicht mit Linien des Sauerstoffs zu identifizieren

wären, jedoch handelt es sich nur um 4 Linien oder Banden, die auf den Photographien nicht allzu stark hervortraten. Ihr Nachweis kann jedenfalls nicht als gesichert gelten.

### 11. Erklärung der auftretenden Leuchterscheinungen.

Um nun eine Erklärung des Ozonleuchtens geben zu können, ist es erforderlich, auf die Vorgänge, die sich im Ozonisator abspielen, einzugehen, um alsdann zu untersuchen, wie weit sich die hier das Leuchten bedingenden Umstände zur Erklärung des Leuchtens beim Zerfall des Ozons mit heranziehen lassen. Zugleich ist es erforderlich, die über Schwingungszentren und Träger der Spektren vorliegenden Untersuchungen mit zu berücksichtigen.

In beiden Fällen, sowohl beim Leuchten im Ozonisator, als auch beim Leuchten des am Heizofen zerfallenden Ozons haben wir es ohne Zweifel mit einer reinen Lumineszenzerscheinung im Gegensatz zu der reinen Temperaturstrahlung zu tun. Die bei dem Leuchten des zerfallenden Ozons verwendete Wärme, die ja nicht mehr als  $400^{\circ}$  erreichte, hat nur den Zweck, die Zufallsgeschwindigkeit der  $O_3$ -Molekeln zu vergrößern. Bei dem Zerfall in O-Atome können dann chemische Reaktionen verschiedener Art auftreten. Das Entstehen von O-Atomen und Ionen, das schon durch R. v. Helmholtz und F. Richarz<sup>1)</sup> nach ihren Versuchen als notwendig hingestellt und man kann sagen, nachgewiesen war, wird bei dem Mechanismus des Leuchtprozesses eine wesentliche Rolle spielen, worauf auch durch K. Schaum<sup>2)</sup> hingewiesen wurde.

#### a) Über die Vorgänge im Ozonisator.

Nach den Anschauungen von E. Warburg<sup>3)</sup> und nach den Versuchen von E. Warburg und G. Leithäuser<sup>4)</sup>, A. W. Gray<sup>5)</sup>, E. Regener<sup>6)</sup>, auch R. Pohl<sup>7)</sup> ist die Ozonbildung bei der stillen Entladung kein elektrolytischer Vorgang. E. Warburg rechnet sie

<sup>1)</sup> R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Ann. d. Phys. **40**. 161. 1890.

<sup>2)</sup> K. Schaum, Sitz.-Ber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. z. Marburg, 155. 1907; vgl. auch W. Hornschu, Diss. Marburg, 1908.

<sup>3)</sup> E. Warburg, Ann. d. Phys. **13**. 464. 1904; Ann. d. Phys. **17**. 1. 1905.

<sup>4)</sup> E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. **20**. 751. 1906; **28**. 1. 1909; **28**. 17. 1909.

<sup>5)</sup> A. W. Gray, Ann. d. Phys. **13**. 477. 1904.

<sup>6)</sup> E. Regener, Ann. d. Phys. **20**. 1033. 1906.

<sup>7)</sup> R. Pohl, Ann. d. Phys. **21**. 879. 1906.

vielmehr zu den photo- und kathodochemischen Wirkungen, wobei die Entstehung des Ozons merklich auf den leuchtenden Teil der Entladung beschränkt ist. Bezüglich der ozonisierenden Wirkung des ultravioletten Lichtes stellte E. Regener fest, daß die verschiedenen Wirkungen der stillen Entladung auch durch ultraviolettes Licht ausgeübt werden. Die chemischen Wirkungen der stillen Entladung beruhen aber nicht, wie E. Warburg besonders betont, allein auf Strahlung; denn ähnliche Wirkungen wie die ultravioletten Strahlen üben auch bewegte Elektronen, z. B. bei der Fluoreszenz und Phosphoreszenz, aus. E. Warburg läßt es jedoch unentschieden, ob bei der stillen Entladung es sich mehr um die Wirkung der Strahlung oder um die Elektronenwirkung handelt. Neben der ozonisierenden Wirkung tritt nun aber dauernd eine Desozonisierung, sowohl bei der stillen Entladung als auch bei ultravioletter Strahlung auf, so daß ein gewisser Gleichgewichtszustand in der gebildeten Ozonmenge eintreten muß. E. Regener wies nach, daß Strahlen unter  $200 \mu\mu$ , entsprechend der von H. Kreuzler<sup>1)</sup> bei Sauerstoff nur unterhalb dieser Wellenlänge gefundenen Absorption, ozonisierend wirken, während Wellenlängen die der Ozonabsorption um  $257 \mu\mu$  entsprechen, als ozonzerstörend zur Geltung kommen. Mit der Wirkung des ultravioletten Lichtes ist nun aber ständig auch eine Ionisation verbunden, wodurch auch die kathodochemischen Wirkungen, denen E. Warburg einen Anteil bei der Ozonisierung zuschreibt, wohl in Frage kommen können. Durch P. Lenard<sup>2)</sup> wurde bereits früher nachgewiesen, daß neben ultravioletten Strahlen auch Kathodenstrahlen ozonisierend wirken. E. Warburg läßt es dahingestellt sein, ob diese Strahlen unmittelbar oder mittelbar durch die von ihnen erzeugten ultravioletten Strahlen ozonisierend wirken. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang noch eine Arbeit von F. Krüger<sup>3)</sup>, in der unter Verwendung von Kathodenstrahlen, die durch ein Aluminiumfenster in einen abgetrennten Gasraum übertreten, durch Versuche die Annahme gestützt wird, daß das sekundäre Auslösen eines Elektrons maßgebend für den Prozeß der Ozonbildung ist. Als sicher stellen seine Versuche fest, daß Ozon nicht nur durch ultraviolettes Licht, sondern auch durch Elektronenstoß gebildet werden kann.

1) H. Kreuzler, Ann. d. Phys. 6. 419. 1901.

2) P. Lenard, Wied. Ann. 51. 232. 1894.

3) F. Krüger, Physikal. Ztschr. 13. 1040. 1912.

b) Über die Schwingungszentren und Träger der Spektren.

Welche Teilchen sind es nun, die unter den geschilderten Verhältnissen beim Entstehen des Ozons im Ozonisorator und beim Zerfall des Ozons das Leuchten bedingen und somit als Träger der Spektren zu bezeichnen sind? Die Frage nach den Trägern der Spektren ist am weitgehendsten durch J. Stark<sup>1)</sup> behandelt und untersucht worden. Ich werde deshalb versuchen, an Hand seiner Hypothesen und Untersuchungen das in unserem Falle auftretende Leuchten bezüglich der Bestimmung der Träger der aufgefundenen Spektren zu behandeln, und zu untersuchen, wie weit die Ergebnisse mit den oben dargelegten Anschauungen über das Entstehen und den Zerfall des Ozons im Einklang stehen. Ich folge nunmehr zunächst den Darlegungen von J. Stark.

Jedes neutrale Atom eines Elementes ist mit Elektronen, mindestens mit einem solchen behaftet, die abgetrennt werden können. Diese oberflächlichen Elektronen sind bei chemischen Bindungen von besonderer Bedeutung. Nach Abtrennung eines Elektrons vermag das positive Atomion für sich, wie z. B. die Kanalstrahlenteilchen zeigen, zu existieren. Die Atome können nun mit verschiedenen elektrischen Gleichgewichtszuständen der Anordnung der elektrischen Quanten vorkommen. Als solche kommen in Betracht das einzelne neutrale Atom, das einwertige oder mehrwertige positive Atomion, die durch Abtrennung eines oder mehrerer Elektronen aus dem neutralen Atom entstanden sind, die neutrale Molekel, bei der ein Atom durch oberflächliche Valenzelektronen mit einem oder mehreren Atomen desselben oder eines anderen Elements verbunden ist, und das einwertige positive Molekülion, das wiederum durch Abtrennung eines Elektrons entstanden ist. Der elektrische Gleichgewichtszustand in einem neutralen Atom soll hierbei ein anderer sein können als in der neutralen Molekel. Für jeden dieser genannten Gleichgewichtszustände ist nun den Zentren der Lichtschwingungen, den Elektronen, ein besonderes Spektrum eigentümlich. Hiernach erwartet Stark für jedes Element mindestens zwei verschiedene Spektren, eines, das dem neutralen Atom und eines, das dem einwertigen positiven Atomion eigentümlich ist. Bei mehratomigen Molekeln in einem Gas würden hierzu noch die für die neutrale Molekel und das einwertige positive Molekülion charakte-

<sup>1)</sup> J. Stark, Die Prinzipien der Atomdynamik, Leipzig 1910—1915; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 14. 139. 1917.

ristischen Spektren hinzutreten. Aus den Erfahrungen bei den Versuchen über den Starkeffekt bei Spektrallinien (Einfluß des elektrischen Feldes) heraus ist für die Spektralanalyse der Begriff des „elektrisch-freien“ Atom- oder Moleküls weiter gefaßt worden, als es sonst üblich ist. Bei der Anlagerung eines Elektrons an das positive Atomion kann nämlich der Fall eintreten, daß die Kopplung bereits so stark geworden ist, daß das in einem Korpuskularstrahl befindliche Atom nicht mehr elektromagnetisch abgelenkt werden kann. Hierbei braucht aber die Wirkung des angekoppelten Elektrons noch nicht so stark geworden zu sein, daß die Frequenzen der Schwingungszentren im Atomion sich gegen diejenigen des elektrisch freien Atomions ändern müßten. Diesen Zustand bezeichnet J. Stark als „optisch frei“.

Das Spektrum der neutralen Molekel kann im allgemeinen nur in Absorption erhalten werden in einem Gas, das keine optisch freien Ionen enthält und nicht chemisch dissoziiert ist, in dem auch nicht durch irgendwelche Vorgänge neue Spektrumträger geschaffen werden können. In einem einatomigen Gas wäre unter diesen Verhältnissen das Spektrum natürlich dem neutralen Atom zuzuordnen. So ist beim Sauerstoff das ultraviolette Spektrum in Absorption, das nach Schumann<sup>1)</sup> und Lyman<sup>2)</sup> zwischen 250 und 120  $\mu\mu$  liegt, der neutralen  $O_2$ -Molekel zuzuschreiben. Das dem Ozon entsprechende Absorptionsspektrum ist entsprechend der neutralen Molekel  $O_3$  zuzuordnen, wobei vorausgesetzt ist, daß die spontan auftretende Zersetzung nicht imstande ist, die Verhältnisse zu stören.

Ist es nun möglich, diese in Absorption gefundenen und der neutralen Molekel eigentümlichen Spektren auch in Emission zu finden? Bei der Erregung des Spektrums in einem Gas durch hohe Temperaturen, durch elektrische Strömung wird die Zahl der neutralen Molekeln verringert, da durch Ionisierung und Dissoziation des Gases eine vielfache Trennung in optisch freie Atom- oder Molekülsionen erfolgen wird. Deren großer Einfluß auf die spektralen Erscheinungen wird das der neutralen Molekel zukommende Emissionsspektrum nur schwach erscheinen lassen oder ganz verdecken. Beim Sauerstoff könnten unter diesen Verhältnissen eine ganze Reihe von Spektren auftreten. Dem  $O^+$ -Atomion als Träger schreibt Stark die O-Serienlinien zu, den  $O^{++}$ -Atomionen oder

<sup>1)</sup> V. Schumann, l. c.

<sup>2)</sup> Lyman, l. c.

zum Teil den  $O^{+++}$ -Atomionen als Träger die Funkenlinien des Sauerstoffs zu. Das erste ultraviolette Bandenspektrum, das von anderen Autoren dem Wasserdampf zugeschrieben wird, soll nach Stark die einatomige neutrale Molekel des Sauerstoffs als Träger haben. Das durch W. Steubing beobachtete zweite ultraviolette Bandenspektrum, das dem Absorptionsspektrum des Sauerstoffs entspricht, hätte dann die neutrale  $O_3$ -Molekel als Träger. Endlich vermutet Stark für das negative Bandenspektrum des Sauerstoffs die  $O_3^{++}$ -Molekel als Spektrumträger. Durch besondere Versuche im Glimmstrom bei kleiner spezifischer Stromleistung gelang es ihm auch, das für die neutrale  $O_3$ -Molekel charakteristische Absorptionsspektrum zu einem großen Teil in Emission zu erhalten.

Bei meinen Versuchen liegen nach den oben stehenden Überlegungen die Verhältnisse für die Erzeugung des für die neutrale  $O_3$ -Molekel charakteristischen Emissionsspektrums besonders günstig. Um dieses darzutun, folge ich noch weiter einigen Ausführungen von J. Stark.<sup>1)</sup> Bekanntlich vermögen die Kathodenstrahlen durch Stoß neutrale Molekeln in positive Ionen zu verwandeln, indem sie Elektronen zur Abtrennung bringen. Diese Ionisierung, die mit einer Lichtemission der neuen Ionen verbunden ist, kann aber nur erfolgen, wenn die kinetische Energie der stoßenden Elektronen groß genug ist, und einen gewissen Schwellenwert erreicht hat. Erst wenn die durchlaufene Spannungsdifferenz des Elektrons die Ionisierungsspannung überschreitet, kann Abspaltung eines Elektrons von einer neutralen Molekel erfolgen. Wenn nun die Geschwindigkeit der Elektronen unterhalb der Ionisierungsspannung bleibt, so wird aber doch, wenn auch keine Ionisierung eintritt, die neutrale Molekel zu seiner charakteristischen spektralen Schwingung veranlaßt werden. Die für die positiven Atomionen als Träger charakteristischen Frequenzen könnten sie aber nur anregen, wenn die kinetische Energie den obengenannten Schwellenwert überschritten hat.

### c) Das Leuchten beim Zerfall des Ozons.

Nun kann in unserem Fall, beim Leuchten des zerfallenden Ozons der Vorgang so gedeutet werden, daß durch die Wärme primär das Ozon zerfällt, wobei die etwa verwendeten Katalysatoren, das vorhandene Terpentinöl oder auch das vorhandene  $N_2O_5$ ,

<sup>1)</sup> J. Stark, Jahrb. d. Radioaktiv. u. Elektr. **13**. 395. 1916.

verstärkend auf den Zerfallsvorgang wirken. Bei diesem Zerfall werden Atomionen und Elektronen auftreten müssen, die nun ihrerseits durch Zusammenstoß mit neutralen Ozonmolekeln das für die neutrale  $O_3$ -Molekel charakteristische Spektrum anregen, wie es beobachtet wurde. Die erhöhte Temperatur am Heizofen wird für die Beschaffung der genügend hohen kinetischen Energie der stoßenden Ionen ausreichen, bei reinem Oxydationsleuchten, hervorgerufen durch die Gegenwart sich oxydierender Substanzen wird die beim Zerfall des Ozons frei werdende Energie allein die genügende kinetische Energie liefern müssen. Hier wird aber kaum ein solch starkes Leuchten beobachtet, wie bei dem infolge von Erwärmung zerfallenden Ozon. Auch die bei diesem Vorgang vorhandenen oder entstehenden  $O_2$ -Molekeln müßten zur Ausgabe der charakteristischen Frequenzen veranlaßt werden, jedoch liegen die aus dem Absorptionsspektrum zu erwartenden Banden wie erwähnt, so weit im Ultravioletten, daß sie bei meiner Versuchsanordnung nicht beobachtet werden konnten. Die sicherlich ebenfalls vorhandenen  $O^+$ -Atomionen bedürfen zu ihrer spektralen Anregung wahrscheinlich größerer Energien, als sie bei dem hier vorhandenen Vorgange den Ionen zukommen; immerhin sei hier noch einmal erwähnt, daß einige der in einzelnen Spektrogrammen beobachteten Linien vielleicht auf das Vorhandensein von Sauerstofflinien hinweisen. Die dem  $O_2^{++}$ -Molekülion zugeschriebenen negativen Banden des Sauerstoffes (vgl. S. 171) waren unter den gegebenen Verhältnissen gar nicht zu erwarten, da sie für ihre Entstehung einer zu großen Energie bedürfen.

Das Auftreten der Emissionsbanden der Stickstoff-Sauerstoffverbindung  $Y$ , die mit den Absorptionsbanden übereinstimmen, also der neutralen  $Y$ -Molekel zugeschrieben werden müssen, erklärt sich in derselben Weise wie das Entstehen der in Emission erhaltenen Ozonbanden. Das beobachtete Leuchten würde also nicht im Augenblick des Entstehens oder Verschwindens der Molekel  $Y$  auftreten, sondern nur an der fertigen neutralen Molekel durch Ionenstoß geringer Energie zur Erregung gelangen.

Das Auftreten eines Stickstoffspektrums war bei den hier besprochenen Leuchtvorgängen nicht zu erwarten. Für die neutrale Stickstoffmolekel ist kein Absorptionsspektrum in dem untersuchten Spektralgebiet bekannt. Den anderen bekannten Emissionsspektren sind als Träger Atom- oder Molekülionen zuzuordnen, die in dem untersuchten Gasmisch wahrscheinlich auch vorhanden waren,

aber nicht zur Ausstrahlung ihrer charakteristischen Spektren mit den vorhandenen Energien veranlaßt werden konnten. Für das bei den Aufnahmen des Leuchtens im Ozonisator erhaltene Spektrum der 2. positiven Gruppe des Stickstoffs (vgl. S. 175) nimmt J. Stark das  $N_3^+$ -Moleküllion als Träger an, das zur Erregung einer größeren als hier verfügbaren Energie bedurft hätte.

#### d) Das Leuchten im Ozonisator.

Bei der Erklärung der beobachteten Leuchtvorgänge im Ozonisator wird man nun ähnlich wie oben verfahren können. Das Emissionsspektrum des Ozons wird auch hier nicht in dem Augenblick des Entstehens oder des Zerfalls der Ozonmolekel auftreten, denn dann könnte es nicht dem Absorptionsspektrum der neutralen Ozonmolekel entsprechen. Das hierfür charakteristische Spektrum würde ein besonderes sein müssen, das auch nicht mit den Spektren identisch sein könnte, welche das  $O_2^-$ - oder das  $O_2^{+}$ - oder auch das  $O^-$  oder das  $O^+$ -Ion zum Träger haben. Nach J. Starks Anschauungen würde man für den Vorgang der Bildung der  $O_3$ -Molekel wohl ein kontinuierliches Spektrum erwarten können, welches er allgemein einem solchen optisch freien positiven Atom- oder Moleküllion zuschreibt, das infolge der schon ziemlich festen Anlagerung eines Elektrons nicht mehr Frequenzen seines eigenen Spektrums aussenden kann, das aber auch noch nicht das Licht auszustrahlen vermag, das dem neutralen Atom oder der neutralen Molekel zukommt. Dieses kontinuierliche Spektrum bei meinen Versuchen nachzuweisen, war mir nicht möglich. Der Träger des  $O_3$ -Spektrums, die fertige neutrale  $O_3$ -Molekel, wird auch hier durch stoßende Elektronen, deren Energie unterhalb des für die Ionisierung erforderlichen Schwellenwertes liegt, zum Schwingen in den Eigenfrequenzen angeregt. Diese Elektronen werden entweder primär durch die Entladungsvorgänge im Ozonisator oder auch sekundär durch ultraviolettes Licht, das durch die Schwingungszentren der  $O_2$ -Molekel ausgesendet wird, erzeugt. Dasselbe gilt auch hier wieder für das auftretende Emissionsspektrum des Stickoxyds Y, das auch erst als fertige Molekel zum Träger des charakteristischen Emissionsspektrums werden kann.

Das Erscheinen des Stickstoffspektrums kann hier nicht auffallend sein, da die Möglichkeit der Ionisierung der Stickstoffmolekeln durchaus bei der stillen Entladung gegeben ist. Be-



merkwürdig ist jedoch das Fehlen jeglicher Sauerstoffbanden oder Linien, vor allen Dingen das Nichtauftreten des negativen Bandenspektrums des Sauerstoffs, da bei den Vorgängen im Ozonisator bei der Bildung und dem Zerfall des Ozons mit dem Auftreten von Sauerstoffatom- oder Molekülonen gerechnet werden muß. Vermutlich und wahrscheinlich liegen die Verhältnisse für die Erregung der in Frage kommenden Frequenzen bei den Entladungen im Ozonisator bei Atmosphärendruck zu ungünstig.

Durch J. Stark<sup>1)</sup> ist die Frage aufgeworfen worden, ob nicht die negativen Sauerstoffbanden Emissionsbanden des Ozons seien, die den Absorptionsbanden des Ozons im Rot und Gelb entsprechen. Nach seinen eigenen Überlegungen stellt er allerdings diese Übereinstimmung schon als unwahrscheinlich hin. Die hier vorliegenden Messungen sowohl an den spektrographischen Aufnahmen des Leuchtens im Ozonisator als auch des Leuchtens beim Zerfall des Ozons am Heizofen beweisen die Identität der gefundenen Emissionsbanden des Ozons in diesem Spektralbereich mit den bekannten Absorptionsbanden. Sie lassen sich nicht mit den negativen Sauerstoffbanden zur Deckung bringen.

Es mag nun hier zum Schluß noch einmal besonders betont werden, daß die Spektralaufnahmen des Leuchtens des zerfallenden Ozons bezüglich der auftretenden Banden keinen Unterschied aufwiesen, wenn bei den Aufnahmen das Leuchten rein nur durch die Erwärmung des Ozons hervorgerufen wurde, oder wenn das Leuchten durch die Gegenwart sich oxydierender Substanzen noch verstärkt wurde. Banden, die auf das Mitleuchten der sich oxydierenden Substanzen schließen ließen, wurden nicht gefunden. Dieses Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen der bereits erwähnten Versuche von W. Hornschu, bei denen das Leuchten durch Auftreffen des Ozonstromes auf einen mit Pyrogallollösung getränkten Wattebausch hervorgerufen wurde. Auch dort wurden keine Spektralbanden beobachtet, die dem wirksamen Reduktionsmittel hätten zugeschrieben werden müssen. Die völlige Übereinstimmung der besonderen Emissionsspektren des Ozons und des Stickoxyds  $Y$  mit den zugehörigen bekannten Absorptionsspektren beweist, daß das bei dem Zerfall des Ozons auftretende Leuchten nur dem Ozon und unter Umständen auch dem Körper  $Y$  angehört. Zugleich wird durch die hier wiedergegebenen Beobachtungen erneut be-

<sup>1)</sup> J. Stark, Ann. d. Phys. 43. 319. 1914.

wiesen, daß das Kirchhoffsche Gesetz über die Emission und Absorption auch für allaktine Strahlung wenigstens qualitativ Gültigkeit hat.

## 12. Ergebnisse.

1. Bei dem Leuchten eines Sauerstoff-Stickstoffgemisches im Ozonisor wurden durch Spektralaufnahmen die 2. positive Gruppe des Stickstoffs, das Emissionsspektrum des Stickoxyds  $Y$  und das Emissionsspektrum des Ozons im sichtbaren Gebiet nachgewiesen. Die Emissionsspektren des  $Y$  und des Ozons stimmen mit den bekannten Absorptionsspektren überein.

2. Durch Erwärmen von Ozon auf etwa  $400^{\circ}$  in einem besonders für den Zweck gebauten Heizofen wird ein starkes Leuchten hervorgerufen. Das Leuchten zeigt im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet ein Emissionsspektrum des Ozons, das sich mit den bekannten Emissions- und Absorptionsspektren deckt.

3. Ein an dem genannten Heizofen erwärmtes, ozonisiertes Sauerstoff-Stickstoffgemisch zeigt neben dem Ozonspektrum auch das Emissionsspektrum des Stickoxyds  $Y$ . Die Banden des Emissions- und Absorptionsspektrums besitzen dieselbe spektrale Lage.

4. Der Mechanismus des auftretenden Leuchtens wird erklärt, wobei sich kein Widerspruch zu den Anschauungen über die Vorgänge bei der Ozonbildung durch stille elektrische Entladung ergibt.

5. Die Natur des Ozonleuchtens wurde als unabhängig von der Gegenwart sich oxydierender Substanzen gefunden.

Die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Versuche waren bereits vor Ausbruch des Weltkrieges beendet. Da ich mich vom 1. Mobilmachungstage bis Mitte Dezember 1918 im Felde befand, kann die Veröffentlichung nach Zusammenstellung der Ergebnisse erst jetzt erfolgen.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität,  
im April 1919.

## Studien über Chromophorfunktion.

## V. Über die optischen Eigenschaften einiger Schwermetallkomplexe.

Von

J. Lifschitz und Ernst Rosenbohm.

Mit 11 Figuren im Text.

Die koordinativ gesättigten Komplexverbindungen der Schwermetalle sind bisher verhältnismäßig wenig spektroskopisch untersucht worden, obgleich sie ein in mehrfacher Hinsicht ausgezeichnetes Material zum Studium der Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution darstellen. Einmal verbürgt die koordinative Sättigung ein hohes Ausmaß chemischer Unveränderlichkeit, andererseits bieten sich hier Variationsmöglichkeiten in den aufbauenden Atomen und Atomgruppen bei konstantem Konstitutionsbild, wie sie bei anderen Körpergruppen kaum wiederzufinden sein dürften.

Allerdings ergibt sich gerade aus der überwältigenden Mannigfaltigkeit und Zahl der bisher dargestellten Klassen derartiger Komplexsalze eine Schwierigkeit für ihre Bearbeitung in der angedeuteten Richtung insofern, als es nicht ohne weiteres möglich erscheint, einer systematischen Untersuchung die Wege sinngemäß vorzuzeichnen. Aufgabe der nachfolgend mitgeteilten Studien war es demgemäß wesentlich, Gesichtspunkte für künftige Arbeiten in dieser Richtung zu gewinnen.

Die Notwendigkeit einer solchen Orientierung wird am besten durch die bisherigen Untersuchungen auf unserem Gebiete illustriert. So haben Urbain und Shibata<sup>1)</sup>, sowie Shibata<sup>2)</sup> selbst eine Anzahl Kobaltsalze im sichtbaren und ultravioletten Spektrum untersucht, ohne indessen irgendwie bedeutsame Gesetzmäßigkeiten zu ermitteln. Es ergab sich lediglich, daß alle untersuchten Stoffe drei Absorptionsbanden bei Schwingungszahlen um 2000, 3000 und 4000 besaßen, von denen das zweite die größte Beeinflußbarkeit durch Änderungen im Komplexe  $[\text{Co R}_6]$  aufwies.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> C. r. 157. 539. 1913.

<sup>2)</sup> Journ of the College of Science Imp. Univ. Tokyo 37 u. 41. 1915—18.

<sup>3)</sup> Wie im nachfolgenden gezeigt werden wird, besitzen übrigens keineswegs alle Kobaltsalze drei Banden in dem von Shibata untersuchten Gebiete. Nicht nur kann die kurzwelligste öfters bei viel kürzeren Wellen liegen, es kann auch die langwelligste Bande vollkommen fehlen.

Im Übrigen ermutigt die Regellosigkeit der Resultate, die freilich vielfach auf die Auswahl des immerhin sehr geringen Materials zurückgeht, wenig zur Fortsetzung der so schönen Arbeiten jener Forscher; es schien eine unermeßliche Anzahl von Messungen notwendig zu sein um spektroskopisch wertvolle Gesetzmäßigkeiten zu erlangen. Ähnliches gilt von einigen nur in Dissertationen niedergelegten Teiluntersuchungen über die Absorption von Kobalt- und Chromiaken.<sup>1)</sup>

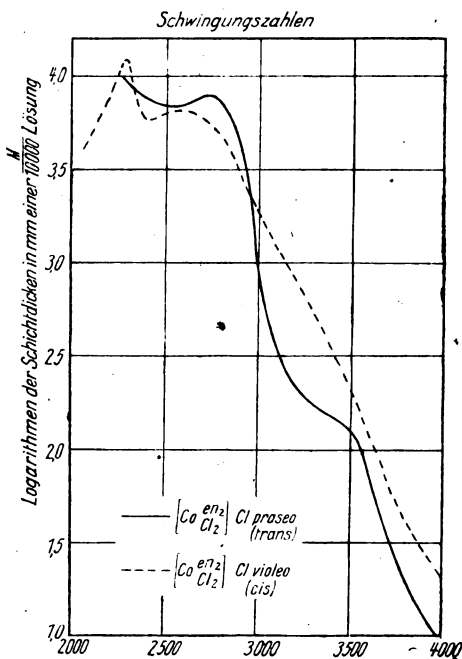
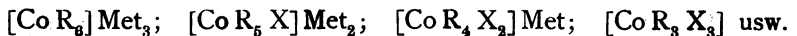


Fig. 1.

Die Durchsicht der bisher mitgeteilten und eigener neu-gemessener Absorptionskurven führte uns zunächst zu der Überzeugung, daß von der Untersuchung sogenannter Übergangsreihen wie:



vorerst abgesehen werden muß. Nirgends lassen sich in solchen Reihen allgemeine Gesetzmäßigkeiten feststellen und zwar wesentlich deshalb, weil die koordinierten Gruppen  $[\text{R}_{6-n} \text{X}_n]$  keineswegs

<sup>1)</sup> z. Bsp.: J. Angerstein, Dissert. Zürich 1914. — Gordienko, Dissert. Zürich 1912.

unabhängig voneinander sind, sondern sich gegenseitig in stärkstem Maße chemisch — und wohl darum auch optisch — beeinflussen. Dies lehrt am drastischsten die Vergleichung stereoisomerer Kobaltlake wie des Violeo- und Praseosalzes der Formel  $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2] \text{X}$ , deren Kurven wir auf Fig. 1 geben. Daß diese Verschiedenheiten aber wirklich spezifisch, und darum durch die gegenseitigen Beziehungen der en-Gruppen und Cl-Atome verschuldet sind, ergibt der Vergleich der in Fig. 2 angegebenen Spektren<sup>1)</sup> der cis- und trans-Formen

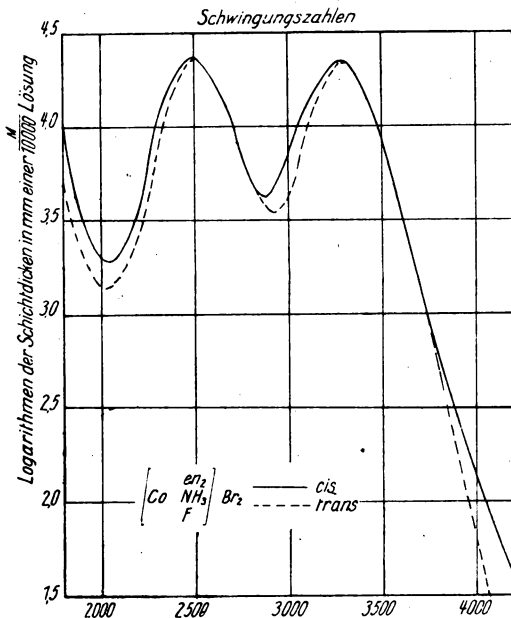


Fig. 2.

des Diäthylendiamino-ammino-fluoro-Kobaltbromids und der schon von Shibata gemessenen Croceo- und Flavosalze  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2] \text{X}$ , die nach diesem Forscher bis zur Schwingungszahl 4000 völlig analog und auch quantitativ wenig verschieden absorbieren.

Wenn aber schon die verschiedenen räumlichen Lagerungen ein und derselben koordinierten Gruppen so große und von Fall zu Fall wechselnde optische Verschiedenheiten bedingen können, dann muß es vorerst als völlig aussichtslos erscheinen, beim stufenweisen Ersatz einer Gruppenart durch eine andere gesetzmäßige Ab-

<sup>1)</sup> Vgl. Gordienko, l. c.

sorptionsänderungen zu suchen. Man wird vielmehr umgekehrt auf Grund intimerer Kenntnisse der Komplexsalzspektren versuchen können aus optischen Daten die gegenseitige Beeinflussung der koordinierten Gruppen näher zu erforschen.

Solche Kenntnisse müssen sich aus dem Studium der Spektre völlig symmetrisch gebauter Komplexe:  $[\text{Met R}_6]$  bzw.  $[\text{Met X}_6]$  er-

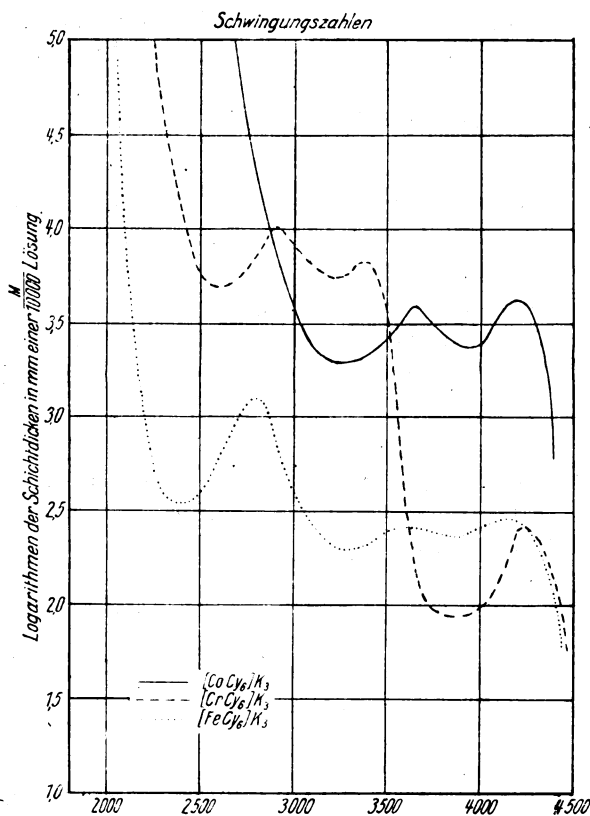


Fig. 3.

geben. Zur Analyse derselben wird es natürlich hier wie immer nicht genügen, lediglich die Absorption zu messen. Ein tieferes Eindringen in das Wesen der Absorption wird sich vielmehr nur durch gleichzeitige Verfolgung des gesamten optischen Verhaltens, (Brechung, Rotation bei aktiven Salzen, photochemisches Verhalten) anbahnen lassen.<sup>1)</sup>

Aus diesem Grunde erscheinen die bekanntlich in aktive

<sup>1)</sup> Vgl. die folgende Abhandlung VI dieser Reihe.

Formen spaltbaren Komplexe  $[\text{Met R}_3^u]$  als besonders wertvolle Studienobjekte, die besonders wegen der hier leicht beobachtbaren Beziehungen zwischen Absorption und Rotationsdispersion über das nachfolgend Mitgeteilte hinaus, untersucht werden sollen.

Von den Komplexen  $[\text{Met R}_6^l]$  geben wir in Fig. 3 die Spektren der besonders interessanten Hexacyanosalze des Kobalts, Chroms und Eisens. Die Analogie der drei Spektren im Ultraviolett und die des Cr- und Fe-Salzes auch im Sichtbaren erscheint höchst bemerkenswert. Stets finden wir zwei Banden im Ultraviolett, und zwar stets mit Absorptionsmaximis in der Nähe von  $\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$  3900 bzw. 3300, wenn auch, wie zu erwarten, keine absolute Übereinstimmung vorhanden ist. Der Verlauf der Absorption beim Cr- und Fe-Salz ist auch im Sichtbaren unverkennbar analog. Das Co-Salz dagegen unterscheidet sich nun von beiden — aber auch von fast allen übrigen Co-Salzen selbst — durch seine Farblosigkeit und Durchlässigkeit für sichtbares Licht. Wir wollen die Gründe hierfür später erörtern und hier nur darauf hinweisen, daß die Hexamminsalze  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$  einerseits, die Hexanitrosalze  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Met}_3$  trotz der verschiedenen Natur der koordinierten Gruppen untereinander ganz analoge Spektren aufweisen. Die kurzwelligste Bande beider ist bisher noch nicht ausgemessen worden, für die beiden langwelligen hat man folgende Daten:

	Langwelligstes Band	Ultraviolettes Band
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ .	$\frac{1}{\lambda} 10^7 \sim 2100; \log d = 2,2.$	$\frac{1}{\lambda} 10^7 \sim 2850; \log d = 7,2.$
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$ .	$\frac{1}{\lambda} 10^7 \sim 2100; \log d = 2,75.$	$\frac{1}{\lambda} 10^7 \sim 2800; \log d = 1,7.$

wo  $\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$  die Schwingungszahl des Absorptionsmaximums,  $\log d$  den 10-Logarithmus der Schichtdicke in Millimetern einer  $\frac{m}{1000}$  Lösung bedeuten. Nur die Intensität der Banden ist also im wesentlichen verschieden. Das nämliche gilt auch von den Tripropylendiaminkomplexen einerseits, den Trioxalokomplexen andererseits sowohl beim Kobalt als auch beim Chrom (vgl. Fig. 4 u. ff). Trotz der enormen Farbverschiedenheit des Kaliumkobaltioxalats und des Triäthylendiaminkobaltbromids (bzw. Tripropylendiaminkobaltbromids) ist die Analogie im Spektralcharakter beider Salze unverkennbar. Bei beiden hat man zwei langwellige Banden von unter sich nicht sehr verschiedener Intensität und ähnlicher Größen-

ordnung der Intensität bei beiden Komplexen. Das kurzwellige Ultraviolettband der Hexamminsalze liegt leider so weit im Ultraviolett, daß es nicht mehr ausgemessen werden konnte. Man erkennt aber, daß es ähnlich relativ zum kurzwelligsten des Oxalokomplexes liegen wird, wie die langwelligen Banden der Hexamminsalze zu den entsprechenden des Trioxalosalzes.

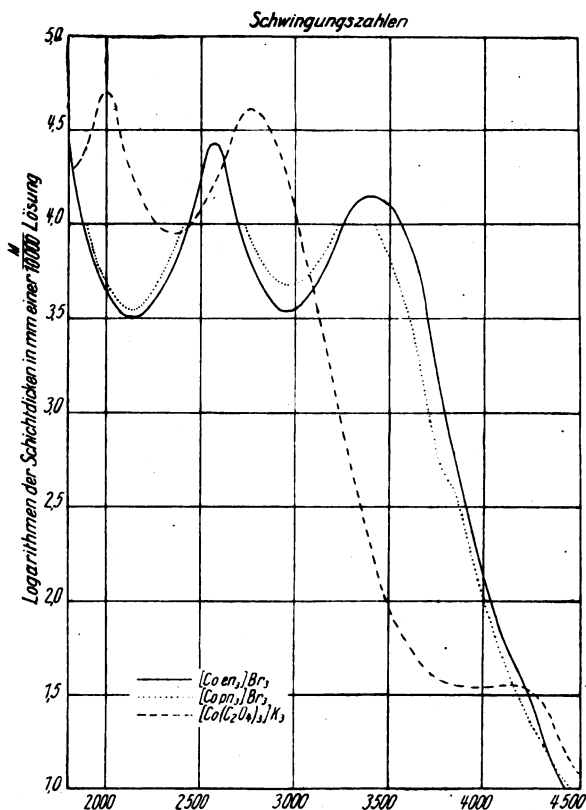


Fig. 4.

Ganz dasselbe gilt nach Fig. 5 in der Chromreihe, nur macht sich hier im Ultraviolett bei dem Triäthylendiaminkobaltjodid der optische Einfluß des Jods störend bemerkbar.

Man erkennt jedenfalls schon aus diesen Beispielen, daß die basische oder saure Natur der koordinierten Gruppen, ihre Molekülgröße, Gehalt an Lückenbindungen usw. — im Einklang mit den Ergebnissen Urbains und Shibatas — keine Änderungen des gesamten Spektralcharakters bewirkt. Das auffallende Verhalten



der Hexacyanocobaltisalze bedarf also einer besonderen Erklärung. Übrigens findet es Analogien bei anderen Schwermetallen, so sind um nur ein Beispiel zu nennen, die Pentafluorochloro-eisenkomplexe ebenfalls farblos, aber leider in Lösung kaum zu untersuchen.

Die im übrigen allgemeine Konstanz des Spektralcharakters, die so bei den Kobaltsalzen vorherrscht, findet sich auch bei anderen Metallen wieder, wie beim Chrom schon durch Fig. 5

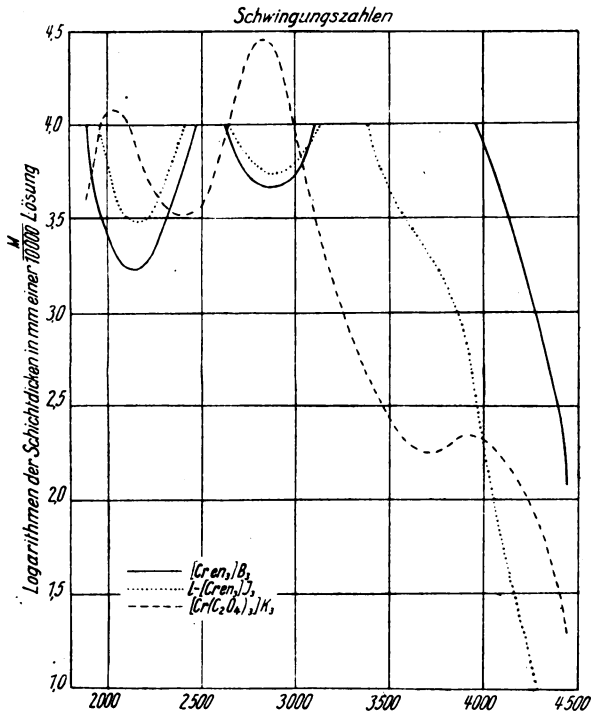


Fig. 5.

illustriert wurde. Ein sehr geeignetes, aber uns vorläufig nicht zugängliches Material zur Prüfung der Allgemeinheit dieser Verhältnisse würde in den entsprechenden Verbindungen des Platins, Iridiums und Rhodiums zu finden sein.

Im allgemeinen bedingt weiterhin ein Wechsel im Zentralatom bei gleichbleibendem Komplex zwar eine sehr grundsätzliche Änderung des Spektrums, es kann aber bei verwandten Metallen immer noch wenigstens der Charakter des Spektrums weitgehend gewahrt bleiben. Fig. 6 und 7 geben zur weiteren Beurteilung dieser Verhältnisse die Spektren der Trioxalverbindungen von Co,

Cr, Fe, Mn und Sb (als Extremfall), sowie der Triäthylendiaminverbindungen von Co, Cr und Ni (letzteres Spektrum nach J. Angerstein). Man erkennt leicht, daß der Wechsel im Zentralatom sich am stärksten im sichtbaren Spektralgebiet fühlbar macht, und es ist interessant zu bemerken, daß sogar noch beim Antimon das ultraviolette Band wenigstens angedeutet erhalten bleibt.

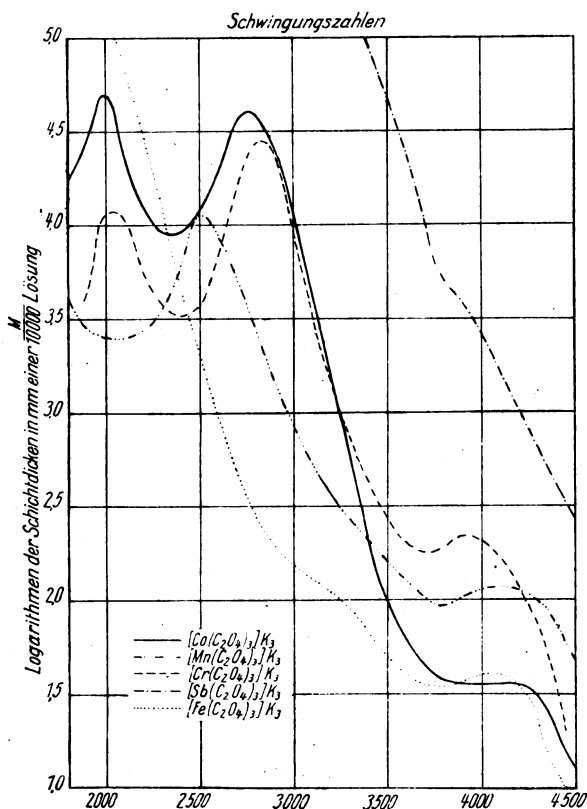


Fig. 6.

Zusammenfassend ergeben sich also vorläufig folgende rein empirische Sätze. Das Spektrum der Schwermetallkomplexe besteht im allgemeinen aus mindestens drei Banden, zwischen 6000 und 2000 A.-E. Von diesen ist das langwelligste am stärksten von der Natur des Zentralatoms, das nächste bei gleichbleibendem Zentralatom am stärksten von der Natur der koordinierten Gruppen abhängig. Über das kurzwelligste Band lassen sich zur Zeit noch wenig bestimmte Aussagen machen, schon deshalb, weil es viel-

fach bei den bisher angewandten Apparaturen nicht mehr exakt ausgemessen werden konnte. Immerhin scheint es nach allen bisherigen Angaben bei Anwesenheit koordinativ zweiwertiger Gruppen stets wesentlich weiter nach längeren Wellen verschoben zu sein, als bei Anwesenheit vergleichbarer einwertiger.

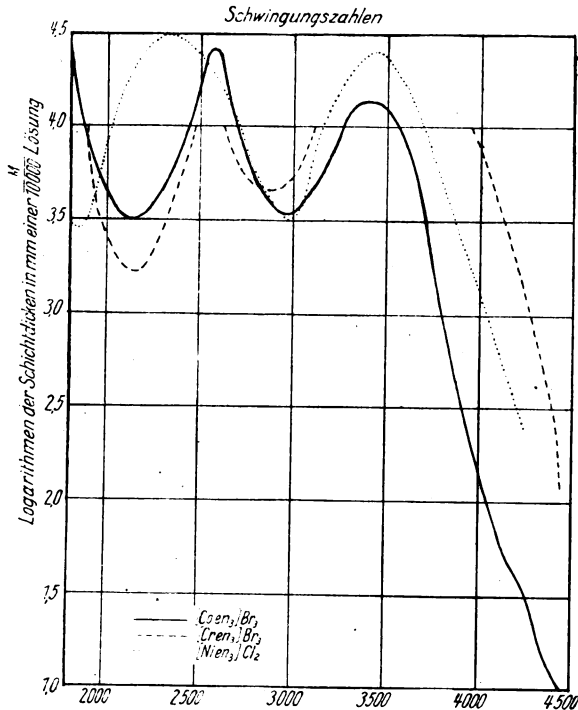


Fig. 7.

(Die Kurve ... (nach J. Angerstein l. c.) ist um eine Einheit nach oben zu verschieben.

Die verschiedene Natur der beiden langwelligeren Banden läßt sich nun auch unabhängig von den rein spektroskopischen Befunden feststellen.

Die oben untersuchten Trioxalverbindungen sind bekanntlich alle bis auf das chromoxalsaure Kalium photoempfindlich. Vranek<sup>1)</sup> hat kürzlich nachgewiesen, daß die Photolyse des Kaliumkobaltioxalats nur durch Bestrahlung mit Licht bewirkt wird, das in der zweiten Bande absorbiert wird, also derjenigen, deren Maximum bei

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektroch. 23, 336. 1917.

4260 A.-E. liegt. Dagegen ist es bei 5790—5640 A.-E. völlig unempfindlich trotz der starken Absorption.

Analoge Verhältnisse liegen nach unseren vorläufigen qualitativen Versuchen bei den Fe-<sup>1)</sup> und Mn-Trioxalverbindungen insofern vor, als auch hier wesentlich kurzwelliges Licht speziell das Ultraviolett photolytisch wirksam ist. Jedenfalls dürfte auch beim

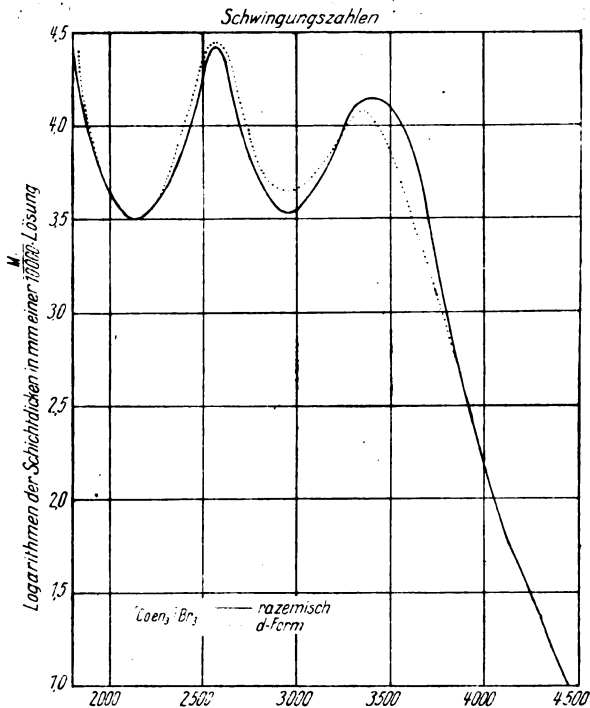


Fig. 8.

Mangan die genauere Untersuchung ein ähnliches Resultat wie beim Kobalt ergeben. Die Elektronengattungen der beiden Kobaltbanden, sowie diejenigen, die das langwellige und kurzwellige Band des Mangansalzes erzeugen, müssen also verschieden sein.

Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhang die photochemische Unempfindlichkeit des chromoxalsauren Kaliums, die vielleicht in der Unbeständigkeit der Chromstufe gegenüber der Chromstufe ihre Erklärung finden kann. Im Gegensatz hierzu ist

<sup>1)</sup> Über Eisensalze s. z. B. Chr. Winther und H. Oxholt-Howe, Zeitschr. f. wiss. Phot. 14. 196. 1914. Leider haben diese Forscher keine wohldefinierten Komplexe untersucht.

bekanntlich beim Kobalt wie beim Mangan die elektrochemisch zweiwertige Valenzstufe bevorzugt.

Zu ähnlichen Schlüssen führt auch die Untersuchung der Rotationsdispersion bei optisch aktiven Komplexen.

Vorab sei bemerkt, daß die Absorptionen der aktiven und inaktiven Kobalt- und Chromkomplexe sich nur wenig unterscheiden, wie die Fig. 8 bei Triäthylendiamin-, Fig. 9 bei Tripropyldiamin-

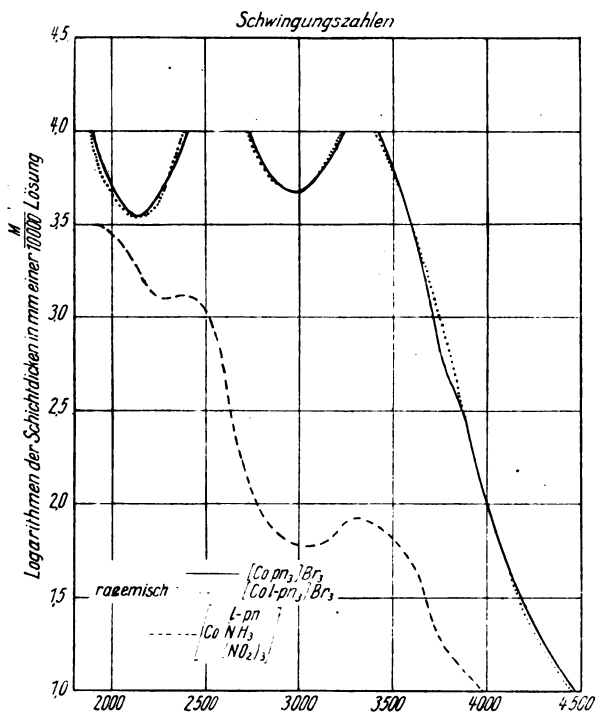


Fig. 9.

salzen zeigen. Es kann daher vorläufig als erlaubt gelten zur Beurteilung der Beziehungen zwischen Rotationsdispersion und Absorption die Absorptionsunterschiede zwischen aktivem und rac. Salz zu vernachlässigen.

Die anomale Rotationsdispersion kann bei den Komplexen mit an sich nicht aktiven koordinierten Gruppen, wie  $C_2O_4$ , en usw. nur durch die von Cotton<sup>1)</sup> entwickelte Auffassung erklärt werden. Nur bei den Komplexen mit aktivem Propyldiamin tritt die Möglichkeit einer optischen Superposition auf.

<sup>1)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darst. von Bruhat, Ann. de phys. 3. (9) 232. 417.

Die Erfahrung lehrt nun — wie die auf Fig. 10 und 11 mitgeteilten Rotationskurven, die wir zum Teil selbst neu gemessen haben, zum Teil den Messungen von F. M. Jaeger<sup>1)</sup> entnehmen —

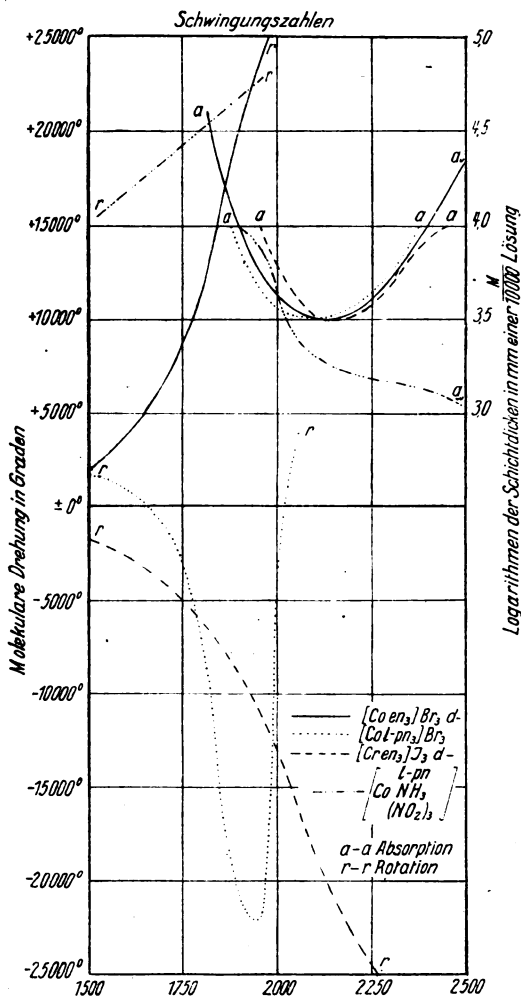


Fig. 10.

daß anomale Rotationsdispersion im sichtbaren Teil des Spektrums, wie sie nach Cotton die langwellige Bande unserer Komplexe begleiten sollte, nur dann auftritt, wenn der ganze Komplex aktiv ist. Dagegen weisen Salze mit aktiver koordinierter Gruppe, z. B.

<sup>1)</sup> Rec. d. Trav-chim. d. Pays. Bas et de la Belgique 38. 171. 1919.  
 Zeitschr. f. wiss. Phot. 19.

*l*-Propylendiamin, höchstens im Violetten, wenn überhaupt, den Beginn einer charakteristischen anomalen Kurve auf. Als Beispiel diene das Trinitroammino-propylendiamino-Kobaltchlorid I:

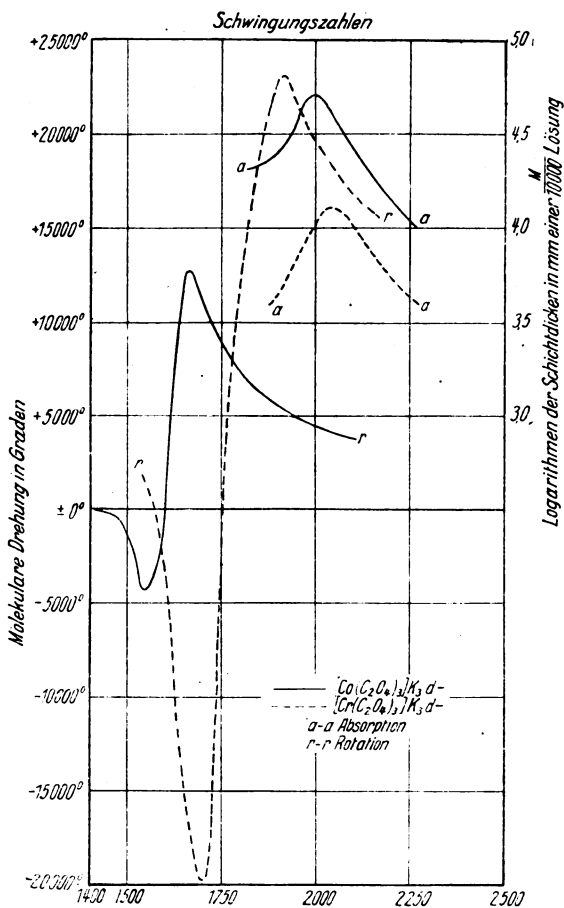
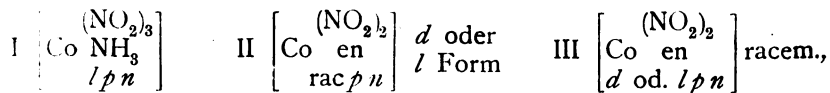


Fig. 11.



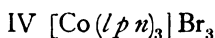
dessen Rotation auf Fig. 10 gegeben ist. Hier kann der Komplex nicht aktiv werden, man erhält darum auch, trotz der ähnlichen Lage der langwelligen Absorptionsbanden, keineswegs Rotationskurven wie bei Triäthylendiaminkobalt oder -chrom. Weitere der-

artige Beispiele liefern die von A. Werner<sup>1)</sup> mitgeteilten Drehungskurven der Dinitroäthylendiamino-propylendiamino-Kobaltibromide II und III. Die „cobaltracemischen“ Verbindungen III zeigen durchweg wesentlich normale, die kobaltaktiven II, mögen sie nun *d* oder *l* oder rac. Propylendiamin enthalten, durchweg ausgeprägt anomale Rotationsdispersion. Dabei sind die Absorptionen all dieser Stoffe sicher, wie schon der äußere Augenschein lehrt, sehr ähnlich, jedenfalls nicht wesentlich qualitativ und quantitativ verschieden. Die Beispiele dieser Art ließen sich übrigens vermehren.

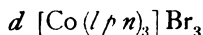
Die Fig. 9 und 10 lassen erkennen, daß die Minima bzw. Maxima der Rotationskurven in regelmäßiger Weise gegen die Absorptionsbande, die sie begleiten, gelagert sind und zwar liegt das letzte Minimum (bzw. Maximum je nach dem Drehungssinne) um ca. 20  $\mu\mu$  nach Rot gegen das Maximum der Absorption verschoben. Die theoretische Behandlung dieser Verhältnisse mag vorerst noch verschoben werden. Überhaupt wird unseres Erachtens das Wesen der gesamten und auch der vorstehend geschilderten Drehungserscheinungen erst voll diskutiert werden können, wenn die polarimetrische Untersuchung über das Ultraviolett erstreckt sein wird.

Wir sind zur Zeit mit der Ausarbeitung einer photographischen Methodik hierzu beschäftigt und gedenken dieselbe auch speziell auf die geschilderten Fälle anzuwenden.

Interessante Beobachtungen konnten wir bei der Untersuchung des bereits von Tschugaeff beschriebenen, aber nur sehr unzureichend auch polarimetrisch untersuchten Salzes IV machen.



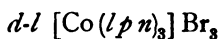
Geht man nämlich von natürlich notwendig inaktivem Chloropurpleosalz aus, so erhält man bei Einwirkung von *l* Propylendiamin nach P. Pfeiffers Verfahren ein Salz, das stark anomale Rotationsdispersion aufweist, während rac. Propylendiamin ein vollkommen racemisches Salz liefert. Die Spaltung des letzteren gelang weder mittels *d*-Weinsäure, noch mittels Bromkampher-sulfonsäure, infolge der enormen und wenig verschiedenen Löslichkeit der *d. d.* und *l. d.* Tartrate, bzw. Bromkampfersulfonate. Indes muß zweifellos angenommen werden, daß bei Einführung des ersten Propylendiamins zugleich nur die eine kobaltaktive Form:



<sup>1)</sup> Helv. Chim. Acta. 1. 5. 1918.



entstanden ist. Denn das Salz:



könnte aller Erfahrung nach eine derartige Rotationsdispersion nicht zeigen. Durch Einführung aktiver Moleküle in den Komplex des Purpuresalzes wird also zugleich ein asymmetrisches Gesamtmolekül synthetisiert. Herr A. Smirnoff teilte uns freundlichst mit, daß ähnliche Erscheinungen öfters zu beobachten sind, wie eine demnächst von ihm zu veröffentlichende Publikation näher beweisen wird.

Man kann also zusammenfassend vorerst schließen, daß anomale Rotationsdispersion im langwelligen Bande nur auftritt, wenn der Gesamtkomplex aktiv ist, bei racemischem Komplex und aktiven koordinierten Gruppen tritt sie dagegen vermutlich erst in der kurzwelligen Bande auf. Wiederum erkennt man also, daß die kurzwellige Bande wesentlich von der Natur der koordinierten Gruppen, die langwelligste wesentlich vom Zentralatom beeinflusst wird. Das sozusagen asymmetrische Co- bzw. Cr-Atom ist natürlich nur als Symbol des Gesamtkomplexes insofern aufzufassen, als man Eigenschaften desselben betrachtet, die nicht wesentlich von der Natur der koordinierten Gruppen abhängen, wie z. B. die optische Aktivität des Gesamtkomplexes, die ja ganz unabhängig von der Anwesenheit optisch aktiver koordinierter Gruppen vorhanden sein kann oder nicht.

Im Hinblick auf das bisher Dargestellte erscheint es uns nicht zu kühn, folgende Anschauung mindestens als Arbeitshypothese auszusprechen. In jedem Schwermetallkomplex sind mindestens zwei Gattungen von Elektronen vorhanden, deren Schwingungen die beiden langwelligen Banden verursachen. Die erste derselben gehört dem Zentralatom als Träger zu und erzeugt die langwelligste Bande, ihre räumlich asymmetrische Verteilung erzeugt anomale Rotationsdispersion in dieser Bande; sie sind, bei den bisher studierten Fällen zumindest, nicht photolytisch zu beeinflussen. Die zweite, das kurzwelligere Band erzeugende Elektronengattung muß ebenfalls dem Zentralatom als Träger zugehörig sein, denn das Auftreten dieses Bandes ist keineswegs unabhängig von der Natur des Zentralatoms. So erscheint es zum Beispiel zwar im Spektrum aller oben untersuchten Schwermetalltrioxalokomplexe, nicht aber in dem des Trioxaloantimonkomplexes, in dem wir beide langwelligen Banden gleichermaßen vermissen. Aber die Elektronengattung des kurzwelligeren Bandes der Schwermetall-

komplexe ist, im Gegensatz zu derjenigen, die das langwelligere Band erzeugen, eng gekoppelt an die Valenzstellen der koordinierten Gruppen. Wir möchten sie als diejenigen gelockerten Elektronen auffassen, die die Bindung der koordinierten Gruppen besorgen. Da sie somit auch diesen letzteren zugleich zugehörig sind, vermag ihre Erregung Photolyse in jenen Gruppen ihre Einfügung in ein asymmetrisches Elektronensystem der koordinierten Gruppe anomale Rotationsdispersion in der kurzwelligeren Bande hervorzurufen.

Wir sind selbstverständlich überzeugt, daß diese Hypothese durch eingehende Prüfung zu stützen sein wird und hoffen ihre weitere experimentelle Begründung in späteren Mitteilungen erbringen zu können.

Nimmt man vorläufig ihre Berechtigung an, so ergibt sich leicht eine Erklärung der merkwürdigen oben erwähnten Farblosigkeit einzelner Salzreihen des Kobalts, Eisens usw. Wie der eine von uns früher darlegte<sup>1)</sup>, kann die Absorption koordinativ gesättigter Komplexe durch die „absolute“ Ungesättigtheit der Zentralatome erklärt werden, deren weitere Valenzbetätigung infolge koordinativer Erfüllung der ersten Bindungssphäre unterbunden ist. Es kann nun sein, daß eine oder jedenfalls nur sehr wenige Kombinationen von in erster Sphäre gebundenen Gruppen nicht nur koordinative, sondern auch absolute Sättigung gewährleisten, dann und nur dann wird die Absorption des Metalls, soweit sie durch „absolute“ Ungesättigtheit bedingt ist, verschwinden können. Solche seltene Fälle würden beim Hexacyanokobaltkalium, bei Pentafluorochloro-eisensalzen usw. vorliegen. Hiermit stimmt es überein, daß weder die basische noch die saure Natur, noch die Struktur oder Molgröße der koordinierten Gruppen, sondern allein ihr spezifischer chemischer, d. h. valenzchemischer Charakter in der zu erwartenden scharf selektiven Weise jenen Effekt bedingt.

Es will uns scheinen, daß die geistvolle Theorie H. Kauffmanns, die die Ursache der Absorption in der Valenzzersplitterung des Zentralatoms sucht, diese Verhältnisse kaum so einfach wird erklären können. Man müßte nach dieser Auffassung annehmen, daß das Kobaltatom — und zwar im Gegensatze zu verwandten Schwermetallen — gerade der Cyangruppe gegenüber keine oder

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. wiss. Phot. 16. 101. 1916. — Ber. 50. 906. 1917. — Schweiz. Chem. Ztg. 2. 58. 1918.

jedenfalls so geringe Valenzersplitterung erleidet, daß keine Absorption auftritt. Das Gleiche müßte vom Eisen wiederum speziell bei Bindung im Fluorochlorokomplexe gelten. In beiden Fällen ist zunächst ein Grund für dieses Verhalten nicht ohne weiteres abzusehen. Wenn man bedenkt, daß z. B. die verschiedensten übrigen Kobaltkomplexe einerseits, die Hexacyanokomplexe der verschiedensten Schwermetalle, auch der dem Kobalt chemisch ähnlichen andererseits, vollkommen normale Farbigkeit zeigen, so bleibt die Farblosigkeit der Hexacyanokobaltsalze vom Kauffmannschen Standpunkte jedenfalls auffallend und nicht zu erwarten. Wir möchten aber in eine endgültige Diskussion auch dieser Frage noch nicht eintreten, ehe ein breiteres vergleichendes Material vorliegt.

Die angeführten Messungen der Absorption wurden in früher beschriebener Weise mittels eines Zeißschen Spektrographen durchgeführt. Zur Ausmessung der Platten — nach dem früher erörterten Prinzip — wurden die erhaltenen Negative so projiziert, daß eine geeignete (15,47 fache) Vergrößerung erzielt wurde. Von dem benutzten Eisennickelspektrum hatten wir vorher eine der Vergrößerung genau entsprechende Negativphotographie auf Gaslichtpapier entworfen, in der zwischen etwa 6000 und etwa 2000 A.-E. etwa 200 Linien und Punkte sorgfältig identifiziert und bezeichnet wurden. Die Ausmessung konnte mittels dieses „Normals“ durch einfaches Anlegen an das Projektionsbild sehr rasch und sicherer und bequemer als mittels Meßmikroskopes erfolgen. Die Länge des vergrößerten Spektrums betrug zwischen 6000 und 2500 A.-E. etwa 50 cm. —

Die Polarimetermessungen wurden mittels eines großen Lippichschen Apparates von Schmidt und Haensch durchgeführt.

Die benutzten Präparate wurden entweder eigens hergestellt, oder durch sorgfältiges Umkristallisieren gereinigt. Einige Materialien wurden uns aus der Sammlung des Institutes durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. P. Karrer zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten. Ein wesentlicher Teil der Versuchskosten konnte durch Mittel aus der van't Hoff-Stiftung gedeckt werden, die dem einen von uns (L.) zur Verfügung gestellt waren.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

(Eingegangen am 8. August 1919.)

## Eine neue Theorie der Kohlensäureassimilation.

Von

P. R. Kögel, O.S.B. in Beuron.

In der Schrift „Die Hypothesen über die chemischen Vorgänge bei der Kohlensäureassimilation“ sagt H. Schröder:<sup>1)</sup> „Gelingt es den Fortschritten der Chemie, einen den Bedingungen in der Pflanze angemesseren Weg vom Kohlendioxyd zu Kohlenhydrat zu finden, so werden die bestehenden Hypothesen mit einem Schlage einer neuen weichen müssen und die spärlichen Ergebnisse der physiologischen Befunde mit Formaldehyd werden diesen Wechsel nicht einen Augenblick aufhalten.“ Aus dieser Sachlage ist zu schließen, daß die bisherigen Anschauungen über den photochemischen Aufbau der ersten nachgewiesenen pflanzlichen Speicherungsprodukte, des Zuckers bzw. der Stärke aus Kohlensäure schon von rein theoretischem Standpunkt aus nicht befriedigten und durch den Versuch auch nicht hinreichend begründet werden konnten. Bisher war es nicht einmal gelungen, theoretisch die Zwischenprodukte, die von Kohlensäure bis zur Glukose oder zu einer ihr charakteristischen Gruppe auf Grund photochemischer, übertragbarer Reaktionen in zusammenhängender Reihe zu bezeichnen. Dies gilt auch von der v. Baeyerschen Formaldehydhypothese<sup>2)</sup>, die ihre besondere Beachtung auch dem Umstand verdankte, daß die für das erste Assimilationsprodukt, die Glukose (Traubenzucker), aufgestellte Konstitutionsformel zunächst ihre Bestätigung zu erfahren schien. Heute wissen wir aber, daß diese Formel nicht genügt. Die neuere Forschung ist von verschiedenen Tatsachen ausgehend zu einer anderen, zur Lakton- bzw. Peroxydformel gelangt.

Nach der Auffassung von v. Baeyer kondensieren sich sechs Moleküle Formaldehyd<sup>3)</sup> in folgendem Sinne:  $6\text{CH}_2(\text{OH})_2 - 5\text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{OH})_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{H} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{H} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{H} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{H} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{H}_2$ . Durch Wasser-

<sup>1)</sup> O. c. S. 162. 1919.

<sup>2)</sup> Chem. Ber. 3. 63. 1870.

<sup>3)</sup> Von Baeyer als Hydrat geschrieben.

ausscheidung würde dann  $\text{CHO} \cdot [\text{CHOH}]_4 \text{CH}_2\text{OH}$  (Traubenzucker) gebildet werden. Der Formaldehyd würde infolge Dissoziation des Kohlendioxyds,  $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ , mit darauffolgender Wasserstoffaufnahme entstehen,  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O}$ . Neuere Forschung rechnet aber dieses Gas zu den heftigsten Giften für die Gewächse.<sup>1)</sup>

Im übrigen wird angenommen, daß die Glukose auch in der Pflanze auf rein chemischem Wege aus dem photochemisch gebildeten Formaldehyd entsteht. Die Berechtigung dieser Auffassung müßte aber doch wenigstens durch einen inneren Grund gestützt werden, wenn sie mehr als eine bequeme Annahme sein soll. Daß der endoenergetische Prozeß der Kohlensäureassimilation mit dem äußersten erforderlichen Energieminimum seinen Abschluß finden müsse, erscheint doch etwas fraglich, wenn man bedenkt, daß auch andere Vorgänge in der Pflanze mit der Wirkung des Lichtes verbunden sind. Infolgedessen wird man einer theoretischen Begründung der Kohlensäureassimilation, die mit der Bildung des Formaldehyds einen Abschluß finden, aber darüber bis zur Bildung der Glukose auch weitergeführt werden kann, wenigstens einen Forschungswert nicht absprechen.

Die weitgehendste Forderung, die an jede Theorie der Kohlensäureassimilation gestellt werden kann, und zwar schon vor ihrer Überprüfung in der Pflanze, ist eine zusammenhängende Begründung der Reduktion und Synthese bis zu einer charakteristischen Gruppe der Glukose, und zwar auf Grund übertragbarer photochemischer Reaktionen. Aus energetischen Gründen muß ferner eine Mindestzahl von Zwischenprodukten gefordert werden.

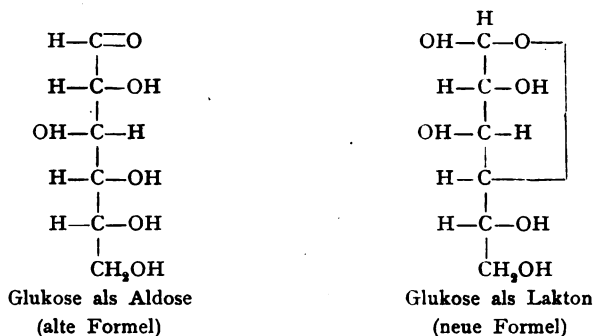
Der Verfasser hat die theoretische Begründung der chemischen Vorgänge bei der Kohlensäureassimilation zunächst in zwei kurzgehaltenen Abhandlungen der Biochemischen Zeitschrift darzulegen versucht.<sup>2)</sup> Hier sollen sie dem Photochemiker etwas ausführlicher vorgelegt werden.

Die charakteristische Gruppe der Glukose ist die  $\text{OH}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{O}$

Gruppe. Durch diese Gruppe unterscheidet sich die einstige und die jetzige Konstitutionsformel der Glukose:

<sup>1)</sup> Lit. bei Czapek, Biochemie I, 527, u. Seeländer: Beihefte Bot. C.B. 24. 357. 1909. Heider: Bot. C.B. 131. 562. 1916 I.

<sup>2)</sup> Biochem. Ztschr. 95. 313.



Nach Tollens (Enzyklopädie der Naturwissenschaften II. 3. 5. 20) zeigen sich bei der Annahme der alten Formel zwei Schwierigkeiten: 1. die Aldehydgruppe, 2. die Isomerie. Die Isomerie konnte nach van't Hoff auch anders richtig gedeutet werden. Wenn ein Aldehyd vorhanden wäre, müßte an Luft Oxydierung eintreten und mit schweflignsaurer Fuchsinlösung Rotfärbung. Beides ist nicht der Fall. Man hat daher die Ketoform angenommen, die die Nichtoxydierbarkeit erklären würde. Die Fähigkeit, Metallösungen zu reduzieren, würde durch die CO-Gruppe neben einem mit Hydroxyl versehenen Kohlenstoffatom sich erklären. „Noch wahrscheinlich ist aber meiner Ansicht nach eine Struktur der Glukose, welche weder derjenigen des Aldehyds, noch derjenigen eines Ketones ist, sondern welche an diejenige des Äthylen- und Propylenoxydes erinnert, d. h. bei welcher nicht die Gruppen —COH oder —CO— vorhanden, sondern bei welcher das betreffende Atom Sauerstoff an zwei verschiedene Kohlenstoffe gebunden ist.“

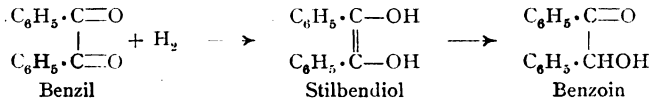
Sehen wir nun, welche photochemischen Reaktionen zu dieser Gruppe führen.

Schon seit längerer Zeit war bekannt, daß Benzil,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , unter Wasserstoffaufnahme durch Licht in Benzilbenzoin übergeführt wird. Diese zuerst von Klinger<sup>1)</sup> entdeckte Reaktion wurde von Ciamician und Silber später bestätigt.<sup>2)</sup> „Es ist gleichgültig, ob verdünnte (ätherische oder alkoholische) Lösungen von Benzil insoliert werden, oder völlig gesättigte, in denen sich noch eine große Menge ungelösten Benzils befindet; auch das letztere löst sich nach und nach auf und setzt sich dann, in die neue Verbindung verwandelt, wieder ab. In jedem Falle beginnt die Kristallisation

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 19. 1862. 1886.

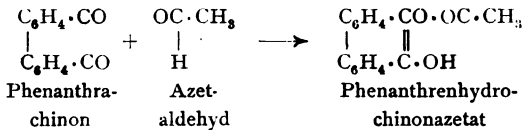
<sup>2)</sup> Ber. 34. 1540. 1901.

des Benzilbenzoin bei kräftiger Sonnenwirkung schon nach vier bis sechs Stunden. Etwas später zeigen sich die Kristallrosetten, an welche sich allmählich neue kleinere in Form eines Schweifes anfügen. Nach drei bis vier Tagen bietet die Röhre, wenn sie ruhig und etwas geneigt gestanden, ein eigentümliches Bild: in der gelbgrünen Lösung schweben Dutzende weißer Kristallkometen, deren Schweife schwach alle nach abwärts gerichtet sind. Noch später überziehen sich die Röhrowandungen mit einer dichten, weißen Kruste, die aus mikroskopischen, plattstahlförmigen Kristallen besteht; nur die Stellen, an denen sich die Klammern befinden, bleiben von derselben fast frei.<sup>1)</sup> Die Bildung von Benzoin verläuft nach folgendem Schema:



Die Entstehung des Zwischenproduktes, des Stilbendiols, wurde durch Fassung entsprechender Azetate (bei der gewöhnlichen Bildung des Benzoin aus Benzil) durch Thiele festgestellt.<sup>2)</sup>

Photochemische Reaktionen, bei denen solche Zwischenprodukte mit Doppelbindung als Endprodukt entstehen, sind das Phenanthrenhydrochinonmonoazetat,<sup>3)</sup> das aus Phenanthrachinon und Azetaldehyd gebildet wird, ferner das Salizylphenanthrenhydrochinon aus Salizylaldehyd und Phenanthrenanthrachinon, ferner eine entsprechende Verbindung mit Zimtaldehyd u. a.<sup>4)</sup> Der Versuch würde voraussichtlich noch mehrere Beispiele dieser typischen Reaktion geben:



Für die Frage der Kohlensäureassimilation ist nicht die Bildung des Additionsproduktes Benzilbenzoin von Bedeutung, sondern die Entstehung des ersten Reaktionsproduktes, des Benzoin, das sich infolge Photopolymerisation nachträglich an vorhandenes Benzil an-

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **19**. 1862. 1886.

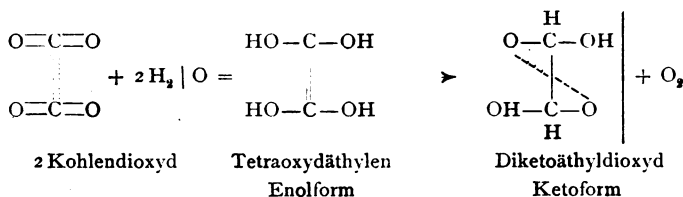
<sup>2)</sup> Ann. d. Chemie **306**. 143.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chemie **249**. 137. 1888.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chemie **382**. 211.

lagert. Die photochemische Entstehung des Benzoin, als einzelne dastehende Reaktion, für die kein rechter Zusammenhang mit anderen photochemischen Reaktionen ermittelt wurde, blieb in ihrem Wesen unerkannt. Der Verfasser fand nun, daß die Benzoinbildung nur ein Einzelfall einer allgemeinen, als solchen, bisher gleichfalls nicht erkannten photochemischen Reaktion, der Enol-Ketoumlagerung ist. Das chemisch Wesentliche der vorliegenden Reaktion ist der Anschluß des Wasserstoffatoms an das Sauerstoffatom und die Verschiebung des Wasserstoffes an den Kohlenstoff.

An sich kann die Kohlensäureassimilation allein durch die allgemeine Enol-Ketoumlagerung dargestellt werden. Die photochemische Benzil- bzw. Benzoinreaktion diene aber deshalb als Beispiel, weil sie sozusagen eine aromatische Formaldehydsynthese darstellt. Auf der rechten Seite des Benzoinmoleküls findet sich eine —CHOH-Gruppe, die frei, der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes entsprechend, Formaldehyd liefert. Aliphatisch würde sich die Reaktion von Kohlensäure ausgehend folgendermaßen gestalten:



Die einzelnen CO<sub>2</sub>-Moleküle besitzen als ungesättigte Körper mit zwei Doppelbindungen Nebervalenzen, die sich als Hauptvalenzen betätigen und dadurch zwei Kohlenstoffatome verbinden, sobald Wasserstoff in zweckmäßiger Weise den Sauerstoffatomen geboten wird. Die Wirkung des Lichtes besteht hier zuerst in der Bildung eines Polymeren. Die Entstehung von Polymeren unter dem Einfluß von Licht ist eine weitverbreitete Erscheinung, die den Photochemikern seit langem bekannt ist. Hier soll eine Mitwirkung des Chlorophylls an den Nebervalenzen nicht als ausgeschlossen gelten.

In dem Diketoäthylendioxyd findet sich nun die charakteristische

Zuckergruppe:  $\text{OH}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}$ . Zwischen Kohlensäure und dieser charakteristischen Zuckergruppe<sup>1)</sup> findet sich nur ein Übergangsprodukt, das Tetraoxydäthylen. In seiner Einzahl entspricht es

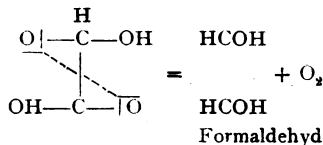
<sup>1)</sup> Biochem. Ztschr. 82. 329. 1917.



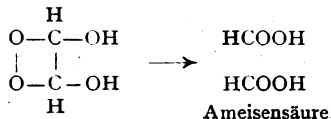
dem energetisch geforderten Minimum. Mit anderen Worten: zur Bildung der  $\text{OH}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{O}$ -Gruppe sind an  $\text{CO}_2$  nur zwei Wasserstoffatome angelagert worden, also nicht mehr als zur Entstehung der Zuckergruppe erforderlich ist. Auf diese Weise wird bei dem weiteren chemischen Umsatz jeder Energieverlust durch Aufnahme überflüssiger Bestandteile (OH angelagert an  $\text{CO}_2$  aus dissoziiertem Wasser usw.) vermieden.

Das Diketoäthylendioxyd entspricht andererseits dem von vielen Forschern vermuteten Peroxyd.

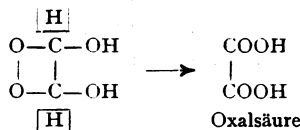
Die Bildung von freiem Formaldehyd erscheint hier aber nicht unbedingt notwendig. Das würde auch leicht die Tatsache erklären, warum der gesuchte Formaldehyd selbst von den fähigsten Forschern nicht einwandfrei festgestellt werden konnte. An sich ist aber die Möglichkeit der Formaldehydbildung gegeben. Die Sauerstoffatome würden infolge Kreuzung der Valenzen losgelöst, wodurch Formaldehyd entsteht.



Manche organischen Säuren, die man in der Pflanze bzw. in den Früchten gefunden und als nächste Produkte der Kohlensäureassimilation betrachtet hat, lassen sich ebenfalls von dem Diketoäthylidihydroxyd unmittelbar ableiten. Eine einfache Trennung des Moleküls führt so zu Ameisensäure:



Durch Abspaltung von zwei Wasserstoffen wird Oxalsäure gebildet:

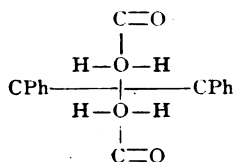


In ähnlicher, schematisch einfacher Weise läßt sich die Entstehung anderer organischer Substanzen formulieren.<sup>1)</sup> Über deren

<sup>1)</sup> Die Verwandlung der Säuren zu Zucker beim Reifen der Früchte kann man zum Teil vielleicht als reversiblen photochemischen Vorgang betrachten.

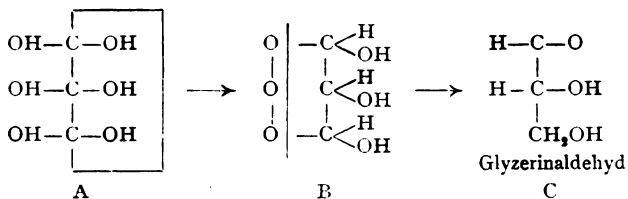
tatsächlichen Entstehung in der Pflanze entscheidet die lebende Zelle.

Bei der Bildung der Ameisen- und Oxalsäure haben wir einen Zusammenschluß von zwei Sauerstoffen angenommen. Ein solcher wäre auch in folgender Verbindung:



von zwei Kohlensäuremolekülen gegeben. Der Sauerstoff erscheint hier in den zwei miteinander verbundenen Atomen vierwertig. Da der Sauerstoff für gewöhnlich zweiwertig ist, so hätte hier eine Erhöhung der Wertigkeit, und zwar unter dem Einfluß des Lichtes, stattgefunden. Diese Vierwertigkeit käme einer Energiezunahme gleich. Eine Wertigkeitserhöhung durch das Licht findet in vielen, wenn nicht in allen photochemischen Reaktionen statt. Bei den exothermen Reaktionen ist sie vorübergehend, bei den endothermen dauernd bzw. reversibel. In dem obigen Schema soll das Zeichen — CPh bedeuten, d. h. daß das Chlorophyll die Wasserstoffatome bietet und die Sauerstoffatome der Reaktion entnimmt bzw. deren Ausscheiden ermöglicht. Auf diese Weise entstehen durch die Verschiebung der Wasserstoffatome zwei Moleküle Formaldehyd,  $\text{H}_2\text{CO}$ .

Besonderes Augenmerk ist dem Glycerinaldehyd,  $\text{CHO}\cdot\text{HCOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , zuzuwenden. E. Fischer<sup>1)</sup> hat beiläufig auf Glycerinaldehyd als Intermediärprodukt hingewiesen und an anderer Stelle empfohlen, in der Pflanze nach demselben zu suchen, was vielleicht aussichtsreicher sei als das Forschen nach Formaldehyd. Gestalten wir das Schema der Kohlensäureassimilation sinngemäß so, daß wir die Bildung des ersten Photopolymeren aus drei, anstatt aus zwei Molekülen Kohlensäure annehmen, und zwar unter Beibehaltung der Enol-Ketoumlagerung, so verläuft die Reaktion folgendermaßen:

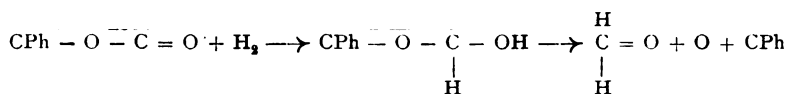


<sup>1)</sup> Chem. Ber. 23 II. 2238. 2138. 1890.

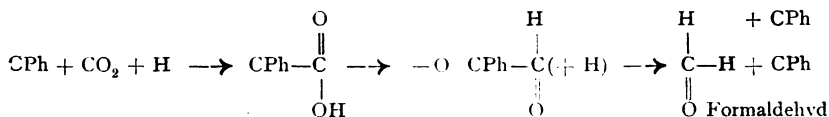
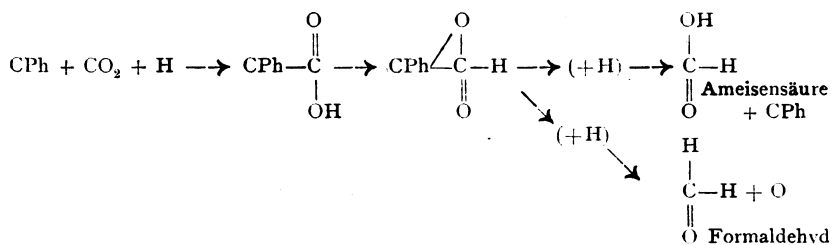
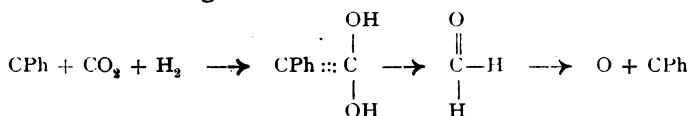


wonnen. Hier sei noch bemerkt, daß sechsgliedrige hydrierte Körper sehr lichtempfindlich sind und damit der Pflanze wiederum neue Möglichkeiten photochemischer Umsetzungen gegeben sind. Das Inosit könnte aber auch aus einem Polymeren der mit B bezeichneten Substanz entstehen.

Wenngleich die Enol-Ketoumlagerung bisher mit zwei Molekülen Kohlensäure dargestellt wurde, so läßt sie sich auch mit einem Kohlensäuremolekül zum Ausdruck bringen. Je ein Chlorophyllmolekül<sup>1)</sup> beteiligt sich mit je einem Kohlensäuremolekül an der Reaktion. Der Vorgang kann in verschiedener Weise formuliert werden und führt dann entweder zu Formaldehyd oder Ameisensäure, der einfachsten organischen Säure:



Als primäres Produkt könnte man im folgenden CPh  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$  annehmen. Im Übrigen:



In allen Fällen findet zunächst eine Anlagerung des Wasserstoffes an den Sauerstoff und dann die Verschiebung des Wasserstoffes an den Kohlenstoff statt.

<sup>1)</sup> CPh = Chlorophyll.

(Eingegangen 22. Oktober 1919.)

## Bücherbesprechungen.

**Arthur March**, Theorie der Strahlung und der Quanten. 1919. J. A. Barth, Leipzig. M. 12.—

Der Verf. hat es dankenswerter Weise unternommen, eine zusammenfassende Darstellung der Quantentheorie zu geben, die bekanntlich nicht nur die Entwicklung der Wissenschaften weitgehend beeinflußt, sondern wahrscheinlich überhaupt die Grundlage eines neuen physikalischen Lehrgebäudes bilden wird. Zunächst werden die thermodynamische und die elektromagnetische Strahlungstheorie eingehend besprochen; dann folgt ein Abschnitt über die Einführung der Quanten in die Strahlungslehre, an den sich ein Kapitel über die kinetische Theorie der Materie anschließt. Der folgende Teil beschäftigt sich mit den eben im Vordergrund des Interesses stehenden Anwendungen der Quantentheorie auf die Spektroskopie; den Schluß bilden Ausführungen über die Beziehungen zwischen Quantentheorie und Thermodynamik. Der Berichterstatter ist nicht in der Lage, über das von den theoretisch-physikalischen Lehren naturgemäß weitgehenden Gebrauch machende Werk ein abschließendes Urteil abzugeben; er darf aber hervorheben, daß er noch an keiner anderen Stelle gleichwertige, bei größter Knappheit durchaus klare Darstellungen z. B. über die Grundlagen der Strahlungslehre, über den Strahlungsdruck, über die Bohrsche Theorie der Balmerreihe u. a. gefunden hat.

**W. Wien**, Neuere Entwicklung der Physik und ihre Anwendungen. (Naturw. Vorträge Nr. 2.) 1919. J. A. Barth, Leipzig. Kart. M. 6.—

Der erste Vortrag „Neuere Errungenschaften der Physik“ gibt hauptsächlich eine überaus mannigfaltige Darstellung der Elektronentheorie und ihrer Anwendungen; der zweite, „Physik und Erkenntnistheorie“ behandelt vorwiegend das Relativitätsproblem und wird im gegenwärtigen Zeitpunkt ganz besonderes Interesse erwecken, nachdem die Nachricht eingetroffen ist, daß die von Eddington geleitete Sonnenfinsternisexpedition am 29. Mai die von der allgemeinen Relativitätstheorie geforderte Ablenkung der Lichtstrahlen am Rand der Sonnenscheibe tatsächlich beobachtet hat; der dritte, „Physik und Technik“ befaßt sich mit denjenigen neueren Errungenschaften der Technik, die von den physikalischen Fortschritten besonders stark beeinflußt worden sind (Kreiselanwendungen; drahtlose Telegraphie und -phonie; elektrische Beleuchtung usw.).

**Ernst Mach**, Die Leitgedanken meiner naturwissenschaftlichen Erkenntnislehre und ihre Aufnahme durch die Zeitgenossen. — Sinnliche Elemente und naturwissenschaftliche Begriffe. 1919. J. A. Barth, Leipzig. M. 2.—

Dieser Neudruck zweier in Zeitschriften erschienenen Aufsätze von Mach wird allen willkommen sein, die sich für die Weiterführung von in des Verfassers „Analyse der Empfindungen“ aufgeworfenen Problemen interessieren.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

45

UNIVERSITY LIBRARY  
SEP 9 1920  
UNIV. OF MICH.

# ZEITSCHRIFT

für

# wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

**H. Kayser**

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

**K. Schaum**

o. ö. Professor an der Universität Gießen



1920

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

*Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 30.—.  
Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20,  
nach dem Auslande in der Währung des betr. Landes.*

Ausgegeben im April 1920.



## Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.		Seite
Photochemische Studien. X.		
J. Plotnikow, Die mathematische Theorie der photochemischen Kinetik. Mit 11 Figuren im Text . . . . .		225
O. Stern und M. Volmer, Bemerkungen zum photochemischen Äquivalentgesetz vom Standpunkt der Bohr-Einsteinschen Auffassung der Lichtabsorption		275
Bücherbesprechungen . . . . .		288

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- The Svedberg, Über Größe und Empfindlichkeit der Körner in photographischen Emulsionen. Mit 5 Figuren.
- Hans Stobbe und Paul Schmitt, Zur Photochemie von Alkyljodiden und Jodlösungen. Mit 15 Figuren.

---

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

**Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Ludwigstraße 19.**

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIX. Band.

1920.

Heft 9 u. 10.

## Photochemische Studien.

### X. Die mathematische Theorie der photochemischen Kinetik.

Von

J. Plotnikow.

Mit 11 Figuren im Text.

Inhalt: Geschichtliches. Allgemeines. Kinetik der irreversibelen Vorgänge: I. Der einfachste Fall einer photoaktiven Komponente. II. Eine photoaktive Komponente mit mehreren Streifen der photochemischen Absorption. III. Der Fall mit mehreren photoaktiven Komponenten.

#### Die mathematische Theorie der photochemischen Kinetik.

##### Geschichtliches.

In der älteren Literatur finden wir einzelne Versuche über die mathematische Bearbeitung der experimentellen Ergebnisse, die weder in engem Zusammenhange miteinander noch mit irgendwelchen Grundprinzipien stehen. Eine folgerichtige Durchführung irgendeines Grundprinzips oder eine allgemeine mathematische Theorie der Lichtreaktionen fehlte bis zu letzter Zeit, und das Ziel dieses Abschnittes des vorliegenden Werkes ist, diese Lücke nach Möglichkeit auszufüllen.

Bis zu dem Jahre 1905 herrschte die allgemeine Meinung, daß die Lichtreaktionen dem Massenwirkungsgesetze von Guldberg und Waage gehorchen und die wenigen Versuche der mathematischen Bearbeitung der experimentellen Ergebnisse basierten auf dieser Annahme. Der Unterschied zwischen den Dunkel- und Lichtreaktionen sollte darin liegen, daß bei den Lichtreaktionen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante proportional der Lichtintensität sich verändern sollte.

Die ältere Untersuchung von Wittwer (1853) über Chlorwasserzersetzung schien diese Meinung zu bestätigen, sie wurde auch von Nernst akzeptiert und ist als die Wittwer-Nernstsche Auffassung bekannt.



Meyer Wilderman (1903) stellte klar die Frage auf, ob die Lichtreaktionen dem Massenwirkungsgesetze oder einem anderen, dem Faradayschen Gesetze für die Elektrolyse analogen, unterworfen seien. Auf Grund seiner Untersuchungen ist er zum Schluß gekommen, daß die Lichtreaktionen dem Massenwirkungsgesetze gehorchen. Auch manche andere Autoren fanden, daß der Reaktionsverlauf der Lichtreaktionen sich durch die uns bekannten kinetischen Gleichungen der Dunkelreaktion befriedigend wiedergeben läßt.

Traten dann und wann Abweichungen ein, so wurde denselben wenig Beachtung geschenkt. Ebenso wenig wurde der Widerspruch, daß die Lichtreaktionen, die ihrem inneren Wesen nach als stationäre Vorgänge von den Dunkelreaktionen grundverschieden sind, demselben Massenwirkungsgesetze der Dunkelreaktionen folgen sollten, beachtet.

O. Gros (1901) versuchte die Reaktion der Oxydation der Leukobasen durch den Sauerstoff der Luft im Lichte mathematisch zu bearbeiten und leitete folgende Formel ab. Er nimmt an, daß die Änderung der Sauerstoffkonzentration  $du$  in gleichen Zeiten in einer dünnen Schicht  $dx$  der Lichtintensität  $I_x$  und der Farbstoffkonzentration  $C$  proportional ist. Demzufolge erhält die kinetische Differentialgleichung folgende Gestalt:

$$du = K C^n I_x dx.$$

Die Lichtintensität verändert sich bekanntlich mit der Schichtdicke und der Konzentration nach dem Beerschen Gesetze, das Gros in folgender Form wiedergibt:

$$I_x = I_0 m^{Cx}.$$

Die erste Gleichung können wir demzufolge in folgender Form schreiben:

$$du = K C^n I_0 m^{Cx} dx.$$

Diese Gleichung wurde von Gros derart integriert:

$$u = K I_0 C^n \int_0^x m^{Cx} dx.$$

Daraus folgt:

$$u = K C^n \frac{I_0 m^{Cx}}{C \ln m} + \text{Konst.},$$

wo  $\ln$  den  $\log$  nat bedeutet.

Diese Gleichung ergab keine Übereinstimmung mit seinen Versuchen, was auch nicht zu verwundern ist, denn bei der Aufstellung und Integrierung dieser kinetischen Gleichung wurde die Abhängig-

keit der Reaktionsgeschwindigkeit von den beiden Reaktionskomponenten, dem Sauerstoff und dem Farbstoffe, die autokatalytischen Wirkungen und auch das Grotthussche Gesetz nicht berücksichtigt. Aber trotzdem ist diese Bemühung von O. Gros, unserem Problem näher heranzutreten, wertvoll geworden, denn sie gab einen Anstoß zu weiteren Untersuchungen in dieser Richtung von Goldberg, Luther und Weigert und anderen, von denen weiter unten die Rede sein wird, und ist demzufolge als eine wichtige Stufe auf diesem Wege anzusehen.

Im Jahre 1904 sprach van't Hoff in einer akademischen Sitzung klar den Gedanken aus, daß die photochemischen Reaktionen durch die von ihnen absorbierte Lichtmenge und nicht durch die Intensität reguliert werden müssen. Luther und Weigert (1905), angeregt durch diesen Gedanken van't Hoff's, haben ihre Versuchsergebnisse über die umkehrbare Umwandlung des Anthrazens in Dianthrazen im Lichte von diesem Standpunkte aus mathematisch bearbeitet. Parallel leiteten sie auch Gleichungen, denen das Massenwirkungsgesetz zugrunde lag, ab. Eine befriedigende Übereinstimmung der Theorie mit den Versuchsergebnissen haben sie in beiden Fällen nicht erhalten, was durch besondere Kompliziertheit des Vorganges und ungenügende Versuchstechnik zu erklären ist.

Diese Untersuchung hat auf die Photochemiker in dem Sinne einen großen Einfluß ausgeübt, daß die Bedeutung dieses Problems in seiner ganzen Größe zutage trat, und daß auf die mathematische Bearbeitung der experimentellen Ergebnisse immer mehr Rücksicht genommen wurde.

Als einen bedeutenden Schritt vorwärts ist die Untersuchung von Goldberg (1906) über die Chininoxydation durch Chromsäure im Lichte zu bezeichnen. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung schreibt er auf folgende Weise:

$$-\frac{dM}{dt} = k \frac{dL}{dt},$$

wo  $M$  die Menge des in die Reaktion eingetretenen Stoffes und  $L$  die absorbierte Lichtmenge bedeuten. Die absorbierte Lichtmenge ist nach ihm gleich:

$$\frac{dL}{dt} = s(J_0 - J_l),$$

wo  $s$  die belichtete Oberfläche des Reaktionsgemisches und  $J_0$  und  $J_l$  das auffallende und das nach dem Durchgange der Schichtdicke  $l$  aus dem Reaktionsgemische austretende Licht bedeuten.

Bezeichnen wir weiter durch  $V$  das Volum und durch  $C$  die Konzentration der aktiven Reaktionskomponente, so können wir folgende Beziehung aufstellen:

$$dM = V dC,$$

und die erste Gleichung erhält folgende Gestalt:

$$-\frac{dC}{dt} = k \frac{s}{V} (J_0 - J).$$

Nach dem Beerschen Absorptionsgesetze ist:

$$J_0 = J_0 m^{C \cdot l},$$

wo  $m$  nach Luther die molare Transparenz und  $l$  die Dicke der Reaktionsschicht bedeutet. Stellen wir diese Beziehung in die letzte kinetische Gleichung ein, so erhalten wir:

$$-\frac{dC}{dt} = k \frac{J_0 s}{V} (1 - m^{C \cdot l}).$$

Durch Integrierung dieser Gleichung ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{m^{-C_1 \cdot l} - 1}{m^{-C_0 \cdot l} - 1} = m \frac{K J_0 l s t}{V}.$$

Wie gesagt, stellt diese Formel schon einen bedeutenden Schritt vorwärts dar. Sie ergibt uns einen Zusammenhang zwischen der Konzentration des reagierenden Körpers, den Faktoren der Lichtabsorption  $J$ ,  $s$ ,  $m$  und der Zeit.

Ihre äußere Gestalt könnte noch vereinfacht werden, falls statt der molaren Transparenz einfach die Lichtabsorptionskonstante benutzt wäre. Bei näherer Betrachtung dieser Gleichung treten uns manche Unklarheiten vor. Es ist stillschweigend die Annahme gemacht worden, daß wir mit viereckigen Reaktionsgefäßen zu tun haben, bei denen die einfache Beziehung  $s l = V$  besteht und bei denen die Lichtintensität auf der ganzen Oberfläche gleichmäßig verteilt ist. Für die zylindrischen Gefäße, die meistens bei den Versuchen benutzt werden, ist der Strahlengang ein ganz anderer und die Ableitung muß auf eine ganz andere Weise ausgeführt werden. Zweitens haben wir bei dieser Reaktion zwei Reaktionskomponenten: Chinin und Chromsäure. Goldberg nimmt an, daß hier die Chromsäure als aktive und Chinin als photochemisch inaktive Komponente auftreten. Dementsprechend müßte auch diese Annahme in der Formel ihren Ausdruck finden, was aber nicht der Fall ist. Drittens sind viele Gründe vorhanden, um das Chinin auch als lichtempfindliche Komponente anzunehmen; dann müßte die Gleichung eine ganz andere Form erhalten. Die Versuchs-

ergebnisse von Goldberg stimmten mit der abgeleiteten Formel nicht vollständig überein.

Luther und Forbes leiteten ihrerseits die kinetische Formel für die Reaktion von dem Gesichtspunkte aus ab, daß die lichtempfindliche Komponente nur das Chinin sei und daß die Chromsäure nur als inneres thermisches Lichtfilter auftritt. Sie fanden eine bessere Übereinstimmung. Die Reaktion besitzt noch eine bedeutende Dunkelgeschwindigkeit, was die Untersuchung sehr erschwert. Wie wir sehen, ist dieser Vorgang sehr kompliziert und bedarf noch einer weiteren eingehenden theoretischen und experimentellen Erforschung, um als Prüfstein für die Theorie dienen zu können.

Weiter wurden von manchen Forschern die Versuche gemacht, ihre experimentellen Ergebnisse mathematisch zu bearbeiten; sie ergaben meistens nichts Neues und beschränkten sich auf die Beschreibung der Eigenschaften ihrer Reaktionen. Eine rein theoretische Ableitung der Grundgleichungen vom Standpunkte der Thermodynamik wurde von Schidloff gemacht, die aber nichts Neues und keine Klärung der Verhältnisse bringt. Hier sei seine Formel für den Gleichgewichtszustand angeführt:

$$\frac{C_1^{m_1} C_2^{m_2} \dots}{C_1^{m'_1} C_2^{m'_2} \dots} = AT^c e^{-\frac{e}{T} \left( e^{\frac{nh\nu}{2kT}} - e^{-\frac{nh\nu}{2kT}} \right)^n}$$

Auf der linken Seite der Gleichung haben wir nur das Konzentrationsverhältnis, wie es das Massenwirkungsgesetz erfordert und eine Abhängigkeit von der absorbierten Lichtmenge ist nicht zu sehen.  $h, \nu, k$  sind die Konstanten der Planckschen Strahlungsformel.

In der letzten Zeit macht sich der Einfluß der modernen Quantenlehre sehr bemerkbar. Es ist die Tendenz vorhanden, den Mechanismus der Lichtreaktionen durch reine elektronische schematische Modelle wiederzugeben, was einen großen Raum für theoretische Spekulationen und Spitzfindigkeiten ermöglicht, der Entwicklung aber, der Sache selbst, wenig förderlich erscheint.

Die Abhandlung von J. Perrin „Stoff und Licht“ ist rein spekulativen Charakters, die eine Unkenntnis der photochemischen Literatur der letzten 20 Jahre verrät, und auf die hier demzufolge nicht näher eingegangen werden kann. Ebenso konnte ich nicht näher auf die Abhandlung von Trautz, aus Gründen, die an anderer Stelle angegeben werden, näher eingehen.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, eine mathematische Theorie der Kinetik, der Gleichgewichtszustände und der Katalyse, ohne Zu-

hilfenahme irgendwelcher Hypothesen, sondern nur auf den photochemischen Grundgesetzen fußend, auszuarbeiten. Damit ist aber nicht gesagt, daß meine Theorie der Photodynamik in Gegensatz zu der Quantentheorie gestellt werden muß. Umgekehrt, diese beiden Richtungen müssen sich parallel entwickeln und sich ergänzen, wie es z. B. bei der Thermodynamik und der kinetischen Gastheorie der Fall ist.

Im Jahre 1914 wurden von mir die weiter unten angegebenen Ableitungen der kinetischen Gleichung für den einfachsten Fall der Lichtreaktionen für das Stählersche Handbuch bearbeitet. Im Jahre 1915 erschien meine Monographie (russ.), in der das zu der Zeit bei mir vorhandene theoretische Material über Kinetik und Gleichgewichtszustände systematisiert und zusammengestellt wurde. Ein Teil davon wurde auch in den Berichten der Petersburger Akademie im Jahre 1916 und 1917 veröffentlicht.

In den folgenden Abhandlungen gelangt das ganze Material in erweiterter und umgearbeiteter Form mit Berücksichtigung der Theorie der Katalyse zur Veröffentlichung.

#### Literaturübersicht.

- Wittwer, Pogg. Annal. **94**. 597. 1853.  
 Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 782.  
 Meyer Wildermann, Zeitschr. f. phys. Chemie. **42**. 257. 1903.  
 O. Gros, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**. 157. 1901.  
 Luther und Weigert, id. **53**. 400. 1905.  
 Goldberg, Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**. 61. 1906.  
 Luther und Shannon Forbes, Journ. Amer. Soc. **31**. 770. 1909.  
 Plotnikow, Stählers Handbuch 1920; Photoch. Studien (russ.) Moskau 1915; Ber. d. Petersburger Akademie 1916 und 1917.  
 Schidloff, Arch. de sc. phys. et nat. Genève **37**. 494; **38**. 35. 1914.  
 J. Perrin, „Stoff und Licht“. Ann. d. Phys. **11**. 3. 1919.  
 M. Trautz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **102**. 81. 1918.

#### Allgemeines.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Grundlinien einer mathematischen Theorie der Lichtreaktionen angegeben. Sie umfaßt die Kinetik, Statik und die Katalyse. Ich war bestrebt, möglichst umfassendes, in systematischer Weise geordnetes Material zu liefern, um dem experimentell arbeitenden Photochemiker den nötigen Stoff für die mathematische Bearbeitung seiner Versuche zu geben; er wird hier viele fertig durchgearbeitete Spezialfälle vorfinden. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die einfachsten, in der Praxis am häufigsten auftretenden Fälle gelenkt. Dem theore-

tischen Photochemiker ist eine Basis für die weitere Erforschung dieses Gebietes gegeben. Die theoretischen Ableitungen fußen auf folgenden photochemischen und optischen Grundgesetzen:

I. Für jeden Streifen der „photochemischen Absorption“ ist die pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge der absorbierten monochromatischen Lichtmenge proportional. Der photochemische Temperaturkoeffizient und der Nutzeffekt bleibt im ganzen Gebiete jedes einzelnen Streifens unabhängig von der Wellenlänge konstant. (Das Grotthus-van't Hoff'sche Gesetz in seiner quantitativen Fassung.)

II. Die photochemischen Prozesse folgen dem Additionsgesetze von Plotnikow, d. h. daß die Eigenschaften des gesamten Vorganges aus den Eigenschaften der reinen Lichtreaktionen und der reinen Dunkelreaktion sich summieren.

III. Die Reaktionsbestandteile folgen dem Lichtabsorptionsgesetze von Beer.

IV. Bei der Ableitung wird angenommen, daß die Reaktionen in rechtwinkligen, mit planparallelen Platten versehenen Gefäßen, im monochromatischen konstanten Lichte, unter ununterbrochenem Rühren, bei konstanter Temperatur, stattfinden.

Die Bedeutung der Buchstaben in den folgenden Kapiteln ist folgende:

- $v, V$  das Volum des Reaktionsgemisches,
- $s, S$  die vom Lichte getroffene Oberfläche des Reaktionsgemisches,
- $p$  die Schichtdicke des Reaktionsgemisches,
- $a, b, c$  die Anfangskonzentrationen des reagierenden Reaktionskomponenten,
- $M, m_1, m_2, m_3$  die Stoffmengen derselben, die entsprechend gleich  $va, vb, vc$  sind,
- $T$  die Temperatur des Reaktionsgemisches,
- $t$  die Zeit,
- $K$  die Lichtreaktionsgeschwindigkeitskonstante,
- $K_d$  die Dunkelreaktionsgeschwindigkeitskonstante,
- $W$  die Reaktionsgeschwindigkeit,
- $I_0$  die Lichtintensität des in das Reaktionsgemisch, nach Abzug des reflektierten Teiles, eintretenden Lichtes,
- $I_p$  die Intensität des aus dem Reaktionsgemische, nach Durchgang der Schichtdicke  $p$ , austretenden Lichtes,

$A$  die absorbierte Lichtmenge =  $s(J_0 - J_p)$ ,

$i$  die Lichtabsorptionskonstante (normale oder natürliche) nach dem Beerschen Gesetze:

$$J_p = J_0 e^{-i \nu c}, \quad (1)$$

woraus die Konstante:

$$i = \frac{\ln J_0 - \ln J_p}{\nu c} \quad (2)$$

sich berechnen läßt, und worin  $\ln$  den nat. Log. und  $c$  die molare Konzentration bedeuten.

(Man kann den Wert der Funktion  $e^{-i \nu c}$  auch direkt aus dementsprechenden Tabellen [s. Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, S. 287, 1912] entnehmen.)

Man kann das Beersche Gesetz auch nach der Formel:

$$J_p = J_0 10^{-\epsilon \nu c} \quad (3)$$

angeben, wo  $\epsilon$  den Extinktionskoeffizienten bedeutet. Ich möchte vorschlagen, ihn als „dekadische“ Absorptionskonstante zu be-

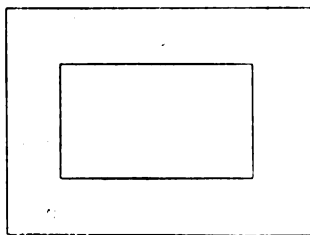


Fig. 1.

zeichnen; seine Berechnung erfolgt mit Hilfe der dekadischen Logarithmen. Die Form des Reaktionsgefäßes ist in der Fig. 1 abgebildet. Im inneren Gefäße befindet sich das Reaktionsgemisch; das äußere dient als Mantelraum für die Zirkulation der Thermostatflüssigkeit von konstanter Temperatur und bestimmter Farbdurchlässigkeit. Das Reaktionsgemisch befindet sich in stetiger Bewegung. Die Monochromasie kann auch durch vorgeschaltete Lichtfilter erzeugt werden.

### Kinetik der irreversibelen Prozesse.

#### I. Der einfachste Fall einer photoaktiven Komponente mit einem Streifen der photochemischen Lichtabsorption.

##### 1. Der erste Grenzfall — starke Lichtabsorption.

Versuchen wir die kinetische Gleichung für eine allereinfachste Form der Lichtreaktion abzuleiten und nehmen wir an, daß die Dunkelreaktionsgeschwindigkeit = Null ist. Bezeichnen wir die Anfangskonzentration durch  $b$ , die pro Zeit  $t$  umgesetzte Konzentrationsmenge durch  $x$ . Nehmen wir weiter an, daß der sich neu bildende Stoff farblos ist, d. h. daß die einwirkende Wellenlänge durch ihn nicht absorbiert wird, und daß unser photoaktiver Körper nur einen Streifen der photochemischen Absorption ohne thermische Absorption besitzt.

Dem Grundgesetze gemäß muß die pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge der absorbierten Lichtmenge proportional sein, d. h. daß

$$-\frac{dM}{dt} = KA \quad (4)$$

ist, oder da  $M = V(b - x)$  ist:

$$-\frac{dV(b - x)}{dt} = KA$$

oder:

$$-\frac{d(b - x)}{dt} = KJ_0 \frac{S}{V} (1 - e^{-ip(b-x)}),$$

weil  $V = pS$  und  $A = S(J_0 - J_p) = SJ_0(1 - e^{-ip(b-x)})$  für rechtwinklige Gefäße ist. Demzufolge erhält unsere Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende Form:

$$-\frac{d(b - x)}{dt} = K \frac{J_0}{p} [1 - e^{-ip(b-x)}] \quad (5)$$

Ehe wir zu der Integrierung dieser Gleichung in ihrer allgemeinen Form schreiten, untersuchen wir die Eigenschaften einiger einfacherer Fälle näher. Es sind nur zwei Grenzfälle, der sehr starken und sehr schwachen Lichtabsorption, denkbar. Im ersten Falle wird das ganze Licht schon in einer sehr dünnen Schicht vollständig absorbiert, und der übrige Raum stellt für die aktiven Strahlen einen Dunkelraum dar. Dieser Fall ist durch die Fig. 2 veranschaulicht.

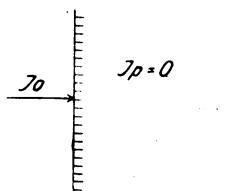


Fig. 2.

Mathematisch wird die große Absorption durch den großen Wert von  $i$  charakterisiert. Je größer der Wert des Exponenten bei der Funktion  $e^{-x}$  ist, desto kleiner ist ihr eigener Wert; im Grenzfalle bei sehr großem  $x$ , oder in unserem Falle  $i$  strebt der Wert der Funktion dem Wert Null zu. Demzufolge erhält unsere Differentialgleichung für diesen Grenzfall der starken Lichtabsorption folgende einfache Gestalt:

$$-\frac{d(b - x)}{dt} = K \frac{J_0}{p} \quad (6)$$

Auf der rechten Seite der Gleichung haben wir ausnahmslos konstante Faktoren, d. h. daß wir hier mit einer linearen Gleichung zu tun haben, deren Integration sehr einfach ist und folgendes Endresultat ergibt:

$$-(b - x) = K \frac{J_0}{p} t + \text{Konst.};$$



bei  $t = 0$  ist und auch  $x = 0$  und  $\text{Konst.} = -b$ , und wir erhalten:

$$K J_0 = \frac{\rho x}{t} \quad (7)$$

oder:

$$x = \frac{K J_0 t}{\rho} \quad (8)$$

Die letzte Gleichung können wir dahin auslegen, daß die sich im Lichte bildende Konzentration des neuen Stoffes proportional der Zeit wächst. Sie ist zugleich proportional der einwirkenden Lichtintensität und umgekehrt proportional der Schichtdicke, d. h. daß je größer die Schichtdicke (oder der schädliche Dunkelraum) ist, desto geringer auch die Konzentration ist. Die sich bildenden Stoffmengen müssen immer dieselben und von diesem Faktor unabhängig sein, weil  $xV = m$  ist, und daraus folgt:

$$m = K S J_0 t. \quad (9)$$

Man muß zugleich betonen, daß der lineare Verlauf selbstverständlich nicht unendlich lange dauern kann. Wird die Konzentration derart geschwächt, daß die Lichtabsorption über den ganzen Raum sich verbreitet, so ändert sich auch der Reaktionsverlauf.

In der Praxis können Fälle vorkommen, wo nur eine teilweise Bestrahlung des Reaktionsvolums möglich ist. Bezeichnen wir die bestrahlte Oberfläche durch  $S_t$  und das entsprechende Volum  $v_t$ , die unten sich befindliche unbelichtete Oberfläche, die während des Versuchs konstant bleibt, durch  $h$  und ihr entsprechendes Volum durch  $m$ .

Die Formel 4 erhält dann folgende Gestalt:

$$- \frac{(m + v_t) d(b - x)}{dt} = K J_0 S_t. \quad (10)$$

Nach der Integrierung erhalten wir statt der Formel 8 den Ausdruck:

$$x = K J_0 t \frac{S_t}{v_t + m} \quad (11)$$

oder

$$x = \frac{K J_0 t}{\rho} \cdot \frac{\rho S_t}{v_t + m} = \frac{K J_0 t}{\rho} \cdot \frac{v_t}{v_t + m} = \frac{K J_0 t}{\rho} \cdot \frac{1}{1 + \frac{m}{v_t}} \quad (12)$$

Daraus erhält man für die Konstante den Wert:

$$K_0 J = \frac{\rho x}{t} \left( 1 + \frac{m}{v_t} \right). \quad (13)$$

Diese Formel unterscheidet sich von der Formel 7 nur insofern, daß noch ein Korrektionsglied hinzukommt. Wird während der Reaktion das Volum  $v_t$  durch Entnahme der Proben zur Analyse vermindert, so läßt sich das zu jeder Zeit  $t$  vorhandene Volum leicht ermitteln. Erfolgt aber die Konzentrationsbestimmung auf

physikalischem Wege, z. B. auf volumetrischem, optischem oder Leitfähigkeitswege, so bleibt das Volum  $v$ , konstant.

## 2. Räumlich fortschreitende Lichtreaktionen.

Die im vorigen Kapitel abgeleitete Formel fußte darauf, daß das Reaktionsgemisch in stetiger Bewegung sich befand, und daß auf diese Weise jede Konzentrationsverschiedenheit sofort ausgeglichen wurde. Es fragt sich, wie wird sich der Reaktionsverlauf gestalten, falls das Medium sich in einem Ruhestand befindet? Ein Ausbleichen des Körpers in bezug auf die einwirkende Strahlung kann auch in festem Zustande erfolgen, wobei von einem Ausgleich der Konzentration keine Rede sein kann. Auch können wir das Reaktionsgemisch in Form einer Gallerte anwenden, wo auch keine Konvektionsströme stattfinden; wir können endlich die Reaktion auch im flüssigen Zustande vor sich gehen lassen und die Versuchsanordnung derart gestalten, daß die Konvektionsströme und die Vermischung praktisch ausgeschaltet werden. In diesem Falle gestaltet sich der Reaktionsverlauf sehr einfach.

Das chemisch einwirkende Licht wird in sehr dünner Schicht vollständig absorbiert. Der Stoff bleicht aus; da keine Vermischung eintritt, so bleibt die ausgebleichte Zone bestehen und das Licht dringt weiter in die nächste Schicht ein und bleicht die nächstliegende Zone und so erfolgt ein allmähliches Vordringen des Lichtes in die Tiefe des Mediums. Da die Absorption sehr stark ist, so muß die Grenze des entfärbten und noch nicht angegriffenen Teiles

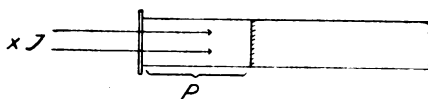


Fig. 3.

ziemlich scharf ausfallen und man kann das räumliche Fortschreiten der Reaktion meßbar verfolgen. Das einfallende Lichtbündel muß selbstverständlich parallel sein. Die Verhältnisse sind durch die Fig. 3 veranschaulicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird hier durch die pro Zeiteinheit angelegte Strecke gemessen. Versuchen wir die entsprechende Formel abzuleiten. Betrachten wir den schmalen Streifen  $d\rho$ , in dem eine vollständige Lichtabsorption stattfindet. Das Volum dieses Streifens ist gleich:

$$V = S d\rho.$$

Die in ihm enthaltene Stoffmenge ist gleich:

$$dM = C S d\rho.$$

Die von dieser Stoffmenge vollständig absorbierte Lichtmenge ist gleich:

$$A = S J_0.$$

Daraus ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit gleich:

$$-\frac{dM}{dt} = CS \frac{dp}{dt} = KSJ_0,$$

oder:

$$dp = \frac{KJ_0}{C} dt.$$

Die Integrierung ergibt uns in endgültiger Form die Beziehung:

$$p = \frac{KJ_0}{C} t \quad (14)$$

d. h. daß die abgelegte Strecke der Zeit und der Lichtintensität proportional ist. Zu gleicher Zeit ist sie umgekehrt proportional der Konzentration des angewandten Stoffes. Dies kann man auf die Weise deuten, daß, je mehr Stoff in demselben Volum enthalten ist, desto mehr Zeit das Licht zu seiner vollständigen Ausbleichung bedarf.

Multiplizieren wir die beiden Teile der Gleichung 14 mit  $SC$ , so erhalten wir die Gleichung:

$$SpC = M = KJ_0 st, \quad (15)$$

d. h. wir erhalten die gesamte umgesetzte Stoffmenge  $M$ , die in dem Reaktionsvolum enthalten ist nach dem Ausbleichen der ganzen Strecke  $p$  in der Zeit  $t$ . Hätten wir das Reaktionsgemisch durch Rühren während des Reaktionsverlaufes vermischt, d. h. wären wir auf die frühere Weise verfahren, so hätten wir dasselbe Endresultat, nämlich dieselbe Menge  $M$  in derselben Zeit  $t$ , erhalten.

Bisher fehlen quantitative Messungen bei derartigen Reaktionen. Es wäre von Interesse, derartige Messungen an dazu geeigneten Körpern auszuführen. Von J. Plotnikow<sup>1)</sup> wurde ein derartiges räumliches Fortschreiten bei der Reaktion zwischen Brom und Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstofflösung beobachtet. Die Grenze zwischen dem gefärbten und entfärbten Teil ist aber nicht scharf genug, um diese Reaktion für die quantitativen Messungen und auch für Demonstrationszwecke zu verwerten.

### 3. Zweiter Grenzfall — sehr schwache Lichtabsorption.

Dieser Fall wird durch den sehr kleinen Wert von  $i$  charakterisiert, so daß die Lichtintensität nach dem Durchgange des Reaktions-

<sup>1)</sup> J. Plotnikow, Zeitschr. f. physikal. Chemie, Photochemische Studien III, Bd. 78, Heft 5, 1911.

gemisches praktisch als unverändert angesehen werden kann (s. d. Fig. 4).

Bekanntlich kann die Funktion  $e^{-x}$  in eine unendliche Reihe zerlegt werden:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{1 \cdot 2} - \frac{x^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \dots \quad (16)$$

Für unseren Fall werden wir haben:

$$e^{-i p (b-x)} = 1 - i p (b-x) + \frac{[i p (b-x)]^2}{1 \cdot 2} \dots$$

Da  $i$  sehr kleinen Wert besitzt, so können wir uns mit dem ersten Gliede begnügen:

$$1 - e^{-i p (b-x)} = 1 - 1 + i p (b-x) = i p (b-x). \quad (17)$$

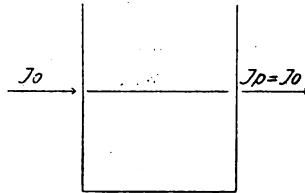


Fig. 4.

Unsere Gleichung erhält dann folgende Gestalt:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{K J_0}{p} i p (b-x) \quad (18)$$

oder:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = K J_0 i (b-x) \quad (19)$$

oder:

$$-\frac{d(b-x)}{b-x} = K J_0 i dt.$$

Nach dem Integrieren erhält man:

$$-\ln(b-x) = K J_0 i t + \text{Konst.} \quad (20)$$

bei  $t = 0$  und  $x = 0$ :

$$\text{Konst.} = -\ln b.$$

Daraus folgt:

$$K J_0 i = \frac{\ln b - \ln(b-x)}{t} \quad (21)$$

Wir erhalten für diese Reaktion ähnlich den Dunkelreaktionen eine logarithmische Gleichung erster Ordnung, nur mit dem Unterschiede, daß die Konstante  $K$  mit  $J_0$  und  $i$  zu multiplizieren ist. Da die beiden Faktoren auch konstant sind, so erhalten wir praktisch dieselbe Gleichung, wie für die Dunkelreaktionen.

Durch diese Formel ist uns auch die Erklärung gegeben, warum viele Forscher eine Übereinstimmung des Reaktionsverlaufes bei den Lichtreaktionen mit dem der Dunkelreaktionen fanden und den falschen Schluß zogen, daß die Lichtreaktionen auch dem Massenwirkungsgesetze folgen. Sie hatten meistens mit denjenigen Reaktionen zu tun gehabt, die eine verhältnismäßig schwache Lichtabsorption besaßen und demzufolge sich unserem Grenzfalle näherten. Die geringen Abweichungen, die im Anfangsstadium eintreten müßten, konnten übersehen werden, so daß praktisch für die meisten Reaktionen mit schwacher, sogar mit mittlerer Absorption, diese einfache Formel gültig ist.

#### 4. Der normale Fall — für mittelgroße Lichtabsorption.

Wir haben eben gesehen, daß bei starker Absorption der Reaktionsverlauf linear und bei schwacher logarithmisch ist. Im Falle

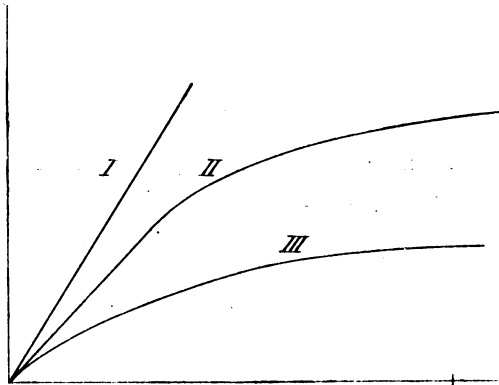


Fig. 5.

der mittleren Absorption müssen wir demzufolge erwarten, daß anfangs die Reaktion einen linearen Verlauf besitzen wird, der allmählich in den logarithmischen übergeht. Diese Verhältnisse können durch die Fig. 5 veranschaulicht werden. Die Kurven I und III stellen die Grenzfälle dar, die Kurve II den normalen Fall. Versuchen wir jetzt die entsprechende theoretische Ableitung durchzuführen. Es handelt sich hier um die Integrierung der Gleichung 5. Zu diesem Zwecke schreiben wir sie auf folgende Weise:

$$-\int \frac{d(b-x)}{1 - e^{-i\nu(b-x)}} = \int \frac{K J_0}{p} dt. \quad (22)$$

Bekanntlich ist das Integral der Funktion von der Form:

$$\int \frac{dy}{a + b e^{ky}} = \frac{1}{ak} [ky - \ln(a + b e^{ky})] + \text{Konst.} \quad (23)$$

Für unseren Fall sind:

$$a = 1, b = -1, k = -ip, y = b - x$$

zu setzen.

Daraus folgt:

$$\int \frac{d(b-x)}{1 - e^{-ip(b-x)}} = -\frac{1}{ip} [-ip(b-x) - \ln(1 - e^{-ip(b-x)})] + \text{Konst.},$$

oder:

$$-\frac{KJ_0}{p} t = \frac{1}{ip} [ip(b-x) + \ln(1 - e^{-ip(b-x)})] + \text{Konst.}$$

Da bei  $t = 0$  auch  $x = 0$  ist, so ist:

$$\text{Konst.} = -\frac{1}{ip} [ipb + \ln(1 - e^{-ipb})].$$

Demzufolge ist:

$$iJ_0 K = \frac{ip[b - (b-x)] + \ln \frac{1 - e^{-ipb}}{1 - e^{-ip(b-x)}}}{t} = \left[ ipx + \ln \frac{1 - e^{-ipb}}{1 - e^{-ip(b-x)}} \right] : t \quad (24)$$

oder:

$$iJ_0 K = \frac{ip(x_2 - x_1) + \ln \frac{1 - e^{-ip(b-x_1)}}{1 - e^{-ip(b-x_2)}}}{t_2 - t_1} \quad (25)$$

Wie ersichtlich, besteht unsere Gleichung aus zwei Teilen: aus einem linearen und einem logarithmischen, wie es auch zu erwarten war. Nehmen wir  $i$  sehr groß an, so verwandelt sich diese Gleichung in die Gleichung 6; bei sehr kleinem  $i$  wird sie in die logarithmische Gleichung 21 verwandelt.

Im ersten Falle ist  $e^{-ip(b-x)} = 0$  anzunehmen und die Gleichung 25 verwandelt sich in:

$$KJ_0 = \frac{p(x_2 - x_1)}{t_2 - t_1} \quad (26)$$

Im zweiten Falle, wo  $i$  sehr klein ist, kann das erste Glied vernachlässigt, die Exponentialfunktion auf übliche Weise in eine Reihe zerlegt und nur das erste Glied davon benutzt werden; dann erhalten wir:

$$KJ_0 i = \frac{\ln(b-x_1) - \ln(b-x_2)}{t_2 - t_1}, \quad (27)$$

das heißt wieder eine Gleichung der logarithmischen Linie.

Es sei nebenbei bemerkt, daß bei der Berechnung der Gleichung 24 und 25 wir die Zahlenwerte für die Exponentialfunktion aus den Tabellen (Photochemische Versuchstechnik, S. 287) entnehmen können.

### 5. Ein Spezialfall.

Es können Fälle vorkommen, wo eine direkte Bestimmung der Konzentrationsänderung nicht möglich ist; dagegen läßt sich die durch die Konzentrationsveränderung hervorgerufene Intensitätsänderung des durchgelassenen Lichtes auf kolorimetrischem, spektral-photometrischem oder bolometrischem Wege messen. Wir können dann eine vereinfachte Gleichung benutzen, indem wir sie nicht integrieren und nur die geringen Konzentrationsänderungen zur Berechnung verwenden. Solche Fälle können z. B. bei Untersuchung der Ausbleichung der Farbstoffe in dünnen Kollodiumhäutchen und auch flüssigen Schichten und anderen eintreten. Die Gleichung in ihrer allgemeinen Form wird gleich:

$$\frac{dx}{dt} = KA. \quad (28)$$

Wo  $A$  die absorbierte Lichtmenge bedeutet und gleich  $A = J - J_t$ , wo  $J_t$  die durchgelassene Lichtintensität nach der Zeit  $t$  bedeutet. Die Anfangskonzentration sei  $b$ ; die von ihr durchgelassene Lichtintensität wird gleich:

$$J_b = J e^{-i p b},$$

nach der Zeit  $t$  wird die Konzentration gleich  $b - x$  und die durchgelassene Lichtintensität:

$$J_{b-x} = J e^{-i p (b-x)},$$

können wir  $J_b$  und  $J_{b-x}$  direkt messen, so sind wir auch imstande,  $b$  und  $b - x$  zu bestimmen, denn es sind:

$$b = \frac{\ln J - \ln J_b}{i p} \quad \text{und} \quad b - x = \frac{\ln J - \ln J_{b-x}}{i p},$$

und daraus folgt:

$$x = \frac{\ln J_{b-x} - \ln J_b}{i p}. \quad (29)$$

Bezeichnen wir die geringen meßbaren Veränderungen von  $x$  durch  $\Delta x$  während der Zeit  $\Delta t$ , so erhalten wir unter Benutzung der obigen Werte:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\ln J_{\Delta t} - \ln J_b}{i p \Delta t} = \frac{K}{p} (J - J_{\Delta t}).$$

Daraus folgt:

$$K = \frac{\ln J_{\Delta t} - \ln J_b}{i (J - J_{\Delta t}) \Delta t}. \quad (30)$$

Bestimmen wir die  $J$ -Werte zu verschiedenen  $\Delta t$ , so erhalten wir eine Reihe von  $K$ , von denen wir den Mittelwert nehmen können. Diese Methode ist dann gut, wenn geringe Konzentrationsänderungen mit starker Absorptionsänderung verbunden sind.

### 6. Spezialfall — polychromatisches Licht.

Bisher haben wir alle unsere Gleichungen für monochromatisches Licht abgeleitet; es ist aber von Interesse, zu betrachten, wie sich die Gleichungen verändern werden, falls wir statt monochromatischen Lichtes das gesamte Licht des ganzen Streifens der photochemischen Absorption unter Eliminierung der thermischen Absorption einwirken lassen. Zu diesem Zwecke müssen wir erst die Änderung der  $i$ -Werte mit der Wellenlänge und die Änderung der Intensität  $I$  der Lichtquelle mit der Wellenlänge bestimmen. Bezeichnen wir diese Beziehungen durch:

$$i = f(\lambda) \quad \text{und} \quad I = F(\lambda) \quad \text{und} \quad di = f'(\lambda) d\lambda \quad \text{und} \quad dI = F'(\lambda) d\lambda.$$

In den meisten Fällen werden diese Funktionen eine sehr komplizierte und nicht integrable Form besitzen.

Nehmen wir weiter an, daß bei der gleichzeitigen Einwirkung aller Strahlen desselben Streifens der photochemischen Absorption die Wirkung sich summiert, so erhalten wir für die Reaktionsgeschwindigkeit den Ausdruck:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d(b-x)}{dt} &= \frac{K}{p} \sum I_{\lambda} [1 - e^{-i p (b-x)}] = \\ &= \frac{K}{p} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) [1 - e^{-f(\lambda) p (b-x)}] d\lambda. \end{aligned} \right\} (31)$$

Betrachten wir die Grenzfälle näher.

a) Erster Fall — sehr starke Absorption.

Die Gleichung nimmt die folgende Gestalt an:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{K}{p} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) d\lambda \quad (32)$$

oder:

$$x = \frac{Kt}{p} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) d\lambda. \quad (33)$$

Das  $\int F(\lambda)$  stellt die gesamte vollständig absorbierte Lichtmenge dar, die wir direkt messen können. Der Reaktionsverlauf ist linear.

b) Zweiter Fall — sehr schwache Absorption.



Hier erhalten wir den Ausdruck:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = K \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) f(\lambda) (b-x) d\lambda. \quad (34)$$

oder:

$$K = \frac{\lg b - \lg(b-x)}{t \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) f(\lambda) d\lambda}. \quad (35)$$

Die gesamte wirkende Energie können wir auch messen. Der Reaktionsverlauf ist logarithmisch. Wir haben das für praktische Untersuchungen wichtige Resultat erhalten, daß in beiden Grenzfällen der Charakter des Reaktionsverlaufes nicht geändert wird; es ändert sich nur der Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $K$ . Für dieselben Lichtquellen können wir demzufolge vergleichende Versuche anstellen.

In speziellen Fällen läßt sich die Sache rechnerisch verfolgen. Nehmen wir den Fall einer für alle Strahlen sehr starken Absorption. Dann haben wir:

$$x = \frac{Kt}{p} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) d\lambda. \quad (36)$$

Haben wir eine diskontinuierliche Lichtquelle und wirken auf die Reaktion einige Wellenlängen,  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  mit den Lichtintensitäten  $J_1, J_2, J_3$ , so wird:

$$x = \frac{Kt}{p} [J_1 + J_2 + J_3] \quad (37)$$

sein. Wir können die  $J_1, J_2, J_3$  entweder einzeln bestimmen oder die Gesamtintensität messen.

Bei sehr schwacher Absorption erhalten wir auf die übliche Weise die vereinfachte Gleichung:

$$K = \frac{\lg b - \lg(b-x)}{t \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) f(\lambda) d\lambda}. \quad (38)$$

Unter den oben angegebenen Bedingungen erhalten wir:

$$k = \frac{\lg b - \lg(b-x)}{t [J_1 i_1 + J_2 i_2 + J_3 i_3]}. \quad (39)$$

## 7. Spiegelwirkung.

Stellt die dem einfallenden Lichte gegenüberliegende Wand einen Spiegel dar, so erhalten wir folgende Erscheinungen:

Ein Lichtstrahl durchdringt die Reaktionsschicht und wird durch die Spiegeloberfläche nicht durchgelassen, sondern zurückgeworfen. Er muß zurückkehren und dieselbe Reaktionsschicht nochmals passieren. Mit anderen Worten muß der Lichtstrahl zweimal die Reaktionsschicht durchschreiten. Dementsprechend müssen wir auch unsere Reaktionsgleichungen umformen, indem wir statt  $p$  im Exponenten  $2p$  einsetzen.

Die allgemeine Gleichung 5 erhält dann folgende Gestalt:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = K \frac{J_0}{p} [1 - e^{-2ip(b-x)}]. \quad (40)$$

Die Integrierung auf die oben beschriebene Weise ergibt uns demzufolge:

$$2iJ_0K = \frac{2ipx + \ln \frac{1 - e^{-2ipb}}{1 - e^{-2ip(b-x)}}}{t} \quad (41)$$

In dem Grenzfalle der starken Lichtabsorption erhalten wir:

$$J_0K = \frac{px}{t} \quad (42)$$

oder:

$$x = \frac{J_0Kt}{p} \quad (43)$$

d. h. daß wir keinen Unterschied in dem Endresultat erhalten und die Spiegeloberfläche keine Veränderungen hineinbringt.

Im zweiten Grenzfalle der sehr schwachen Lichtabsorption erhält die Integrationsformel folgende Gestalt:

$$2iJ_0K = \frac{\ln b - \ln(b-x)}{t} \quad (44)$$

In diesem Falle erfolgt eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausnutzung der Lichtenergie ist eine vollständigere. Diese theoretischen Ergebnisse müssen bei der Apparatenkonstruktion in Betracht gezogen werden. Haben wir mit einer starken Lichtabsorption zu tun, so ist es zweckmäßiger, mit dünnen Schichten zu arbeiten, da eine Vergrößerung der Schichtdicke nur den schädlichen Dunkelraum vergrößert und die Konzentration des gebildeten Stoffes verringert. Haben wir mit einer schwachen Lichtabsorption zu tun, so muß man eine Spiegelwand anwenden, da sie die Ausnutzung der Lichtenergie vergrößert. Am zweckmäßigsten ist es, doppelwandige zylindrische Reaktionsgefäße, bei denen die Lichtquelle in der Mitte (Inneren) sich befindet, zu verwenden. Die Außenwand muß versilbert werden, um keinen Austritt des Lichtes nach außen zu gestatten, wodurch eine maximale Ausnutzung der

Lichtenergie erzielt wird. Die versuchstechnischen Angaben müssen bei der Konstruktion von Apparaten, die zur Herstellung chemisch wirtschaftlicher Produkte auf photochemischem Wege dienen sollen, grundlegend sein. Über die Verwendung der Spiegelwand für die Bestimmung der photochemischen Reaktionsordnung (s. w. u.). Eine geringe Reflexion des Lichtes erfolgt auch ohne Spiegel von den Glaswänden, so daß eigentlich immer eine geringe Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden ist, die um so kleineren Einfluß ausübt, je stärker die Lichtabsorption ist. In der Literatur findet man Versuche beschrieben, die mit zwei hintereinander aufgestellten planparallelen Gefäßen ausgeführt werden; die Beleuchtung erfolgt von beiden Seiten. Auf diese Weise wollte man ein homogenes Lichtfeld erreichen. Man kann tatsächlich dies durch die Wahl bestimmter Konzentrationen zwar erreichen, aber es wird infolge der Konzentrationsveränderung während des Reaktionsverlaufes sofort nicht homogen, und eine mathematische Bearbeitung der Versuche wird dadurch nur erschwert. Einen praktisch technischen Nutzen hat diese Versuchsanordnung auch nicht, weil sie mehr Reaktionsflüssigkeit erfordert als die Spiegelmethode. Ebenso wenig vorteilhaft ist ein Einschalten mehrerer Reaktionsgefäße hintereinander, um eine vollständigere Ausnutzung des einwirkenden Lichtes herbeizuführen.

Der Vorteil der Spiegelmethode besteht eben darin, daß man unter Beibehaltung derselben Versuchsbedingungen, wie Flüssigkeitsquantum, Reaktionsgefäß, einer Lichtquelle, durch Zurückwerfen des Lichtes eine Vergrößerung des photochemischen Effektes erzielt.

Die Form der Reaktionsgleichungen bleibt dabei auch unverändert.

### 7a. Das zirkulierende Reaktionsgemisch.

Bisher haben wir die Fälle betrachtet, wo die ganze Oberfläche irgendeiner Seite des Reaktionsgefäßes belichtet wurde. Erfolgt aber die Belichtung nur an einem Teil  $s$  der ganzen Oberfläche  $S$ , so bleibt die Reaktionsgleichung unverändert:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJs}{V} [1 - e^{-\rho(a-x)}],$$

nur daß  $s\rho$  diesmal nicht  $V$  gleich ist; die Reaktionsgeschwindigkeit wird demzufolge von dem Verhältnisse  $\frac{s}{V}$  abhängig sein; je größer das Volum  $V$  und je kleiner  $s$  sind, desto geringer wird die Konzentration des gebildeten Stoffes sein. Das Reaktions-

gemisch kann dabei entweder durch starkes Rühren im ganzen Volumen vermischt werden oder auch mit genügender Geschwindigkeit zirkulieren. Das Endresultat wird dasselbe sein. Für technische Zwecke hat die Zirkulationsmethode sehr viele Vorteile, indem sie z. B. die ausfallenden Niederschläge unterwegs abzufiltrieren oder auf irgend andere Weise die entstandenen Produkte aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen gestattet. Die Berechnung der Geschwindigkeiten bleibt aber die frühere, sie wird nur noch vom Verhältnisse der belichteten Oberfläche  $s$  zu dem Gesamtvolumen  $V$  der zirkulierenden Flüssigkeit abhängig sein. Erfolgt aber ein einfaches Durchfließen der Reaktionsflüssigkeit durch das Belichtungsgefäß, so wird die Konzentrationsveränderung von der Geschwindigkeit des Durchfließens abhängig sein. Je größer dieselbe ist, d. h. je kürzere Zeit das Licht auf ein bestimmtes Volumen einwirkt, desto geringer wird die Konzentrationsveränderung sein und umgekehrt.

### 8. Zylindrische Reaktionsgefäße.

Die bisher abgeleiteten Gleichungen sind nur für rechtwinklige Gefäße gültig. Nimmt man zylindrische Gefäße, so wird der Strahlen-

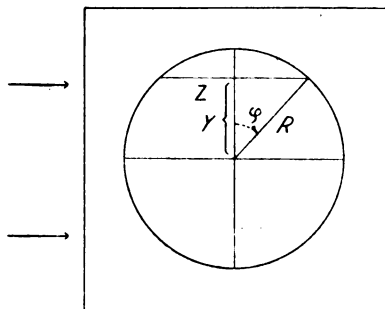


Fig. 6.

gang ein viel komplizierterer, und entsprechend schwieriger wird auch die Ableitung der Gleichungen sich gestalten. Versuchen wir das an einem allereinfachsten Beispiele zu zeigen. Das zylindrische Reaktionsgefäß befindet sich in einem rechtwinkligen Mantelgefäße (s. Fig. 6). In beiden Gefäßen befinden sich Flüssigkeiten, deren Brechungsindexe praktisch einander gleich angenommen werden können. Das äußere Mantelgefäß enthält die Thermostatenflüssigkeit. Die parallelen Lichtstrahlen durchwandern die Reaktionsflüssigkeit in verschiedenen Schichtdicken  $Z$ .

Aus der Zeichnung erhellt, daß:

$$\frac{Z}{2} = R \sin \varphi$$

oder

$$Z = 2 R \sin \varphi$$

oder

$$Z = 2 \sqrt{R^2 - y^2},$$

$$y = R \cos \varphi,$$

$$dy = -R \sin \varphi d\varphi.$$

Die Lichtabsorption  $a$  längs  $Z$  im Abstand  $y$  vom Zentrum ist gleich:

$$a = J_0 [1 - e^{-i z (b-x)}] = J_0 [1 - e^{-i (b-x) 2 \sqrt{R^2 - y^2}}]. \quad (45)$$

Die gesamte Lichtabsorption in den Grenzen von  $+R$  bis  $-R$  ist gleich:

$$A = \int_{-R}^{+R} J_0 [1 - e^{-i (b-x) 2 \sqrt{R^2 - y^2}}] dy$$

oder

$$A = 2 J_0 \int_0^R [1 - e^{-2i (b-x) \sqrt{R^2 - y^2}}] dy$$

oder

$$A = 2 J_0 R \int_0^{\pi/2} [1 - e^{-2i (b-x) R \sin \varphi}] \sin \varphi d\varphi. \quad (46)$$

Wir können das Integral in folgender Weise ausdrücken:

$$\int_0^{\pi/2} [1 - e^{-2i (b-x) R \sin \varphi}] \sin \varphi d\varphi = \int_0^{\pi/2} \sin \varphi d\varphi - \int_0^{\pi/2} \sin \varphi e^{-2i (b-x) R \sin \varphi} d\varphi.$$

$$\int_0^{\pi/2} \sin \varphi d\varphi = \left| -\cos \varphi \right|_0^{\pi/2} = 1.$$

$$e^{-2i (b-x) R \sin \varphi} = 1 - 2i (b-x) R \sin \varphi + \frac{[2i (b-x) R \sin \varphi]^2}{1 \cdot 2} - \frac{[2i (b-x) R \sin \varphi]^3}{1 \cdot 2 \cdot 3}.$$

Beschränken wir uns auf das erste Glied der Reihe, dann erhalten wir:

$$\int_0^{\pi/2} \sin \varphi e^{-2i (b-x) R \sin \varphi} d\varphi = \int_0^{\pi/2} \sin \varphi d\varphi - \int_0^{\pi/2} 2i (b-x) R \sin^2 \varphi d\varphi =$$

$$\left| -\cos \varphi - 2i (b-x) R \int_0^{\pi/2} \sin^2 \varphi d\varphi \right|_0^{\pi/2} = 1 - \frac{\pi}{4} R 2i (b-x),$$

weil bekanntlich:

$$\int_0^{\pi/2} \sin^{2n} \varphi \, d\varphi = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots 2n} \cdot \frac{\pi}{2} \text{ ist}$$

und  $n$  in unserem Falle gleich Eins ist.

Stellen wir die erhaltenen Resultate in unsere Gleichung für  $A$  ein, so erhalten wir:

$$A = 2J_0 R \left[ 1 - 1 + \frac{\pi}{4} R^2 i (b-x) \right] = R^2 \pi J_0 i (b-x). \quad (47)$$

Multipliziert man den rechten Teil der Gleichung mit  $h$ , der Höhe der beleuchteten Oberfläche, und bedenkt man, daß  $h \pi R^2 = V$  dem Volum ist, so erhalten wir für die gesamte absorbierte Lichtmenge den Wert:

$$A = V J_0 i (b-x).$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung erhält demzufolge folgende Gestalt:

$$- \frac{V d(b-x)}{dt} = K V J_0 i (b-x)$$

oder

$$- \frac{d(b-x)}{b-x} = K J_0 i dt.$$

Daraus folgt:

$$K J_0 i = \frac{\ln b - \ln(b-x)}{t}. \quad (48)$$

Wir haben somit unter den vorausgesetzten Bedingungen eine ähnliche Gleichung, wie 21 erhalten. Da wir bei der Ableitung und der Reihenzerlegung uns auf das erste Glied der Reihe beschränkt haben, so ist diese Gleichung nur für den Grenzfall der sehr schwachen Lichtabsorption gültig.

Ist der äußere Mantel auch zylindrisch, oder sind die Brechungsindexe der beiden Flüssigkeiten stark verschieden, oder gibt es überhaupt keinen äußeren Mantel, so sind die Verhältnisse viel komplizierter und sehr schwer mathematisch zu berechnen.

Je stärker die Absorption, desto mehr Reihenglieder müssen wir heranziehen und desto komplizierter gestaltet sich die Integrierung.

Bei sehr starken Lichtabsorptionen wird die Lichtintensität  $a$  längst  $Z$  gleich:

$$a = J_0$$

sein.

Die Beleuchtungsoberfläche ist gleich  $\pi R h$ , demzufolge ist die gesamte Lichtabsorption

$$A = \pi R h J_0.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung erhält folgende Gestalt:

$$-\frac{V d(b-x)}{dt} = K \pi R h J_0.$$

$V$  ist aber gleich  $\pi R^2 h$ , daraus folgt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K J_0}{R}$$

oder

$$x = \frac{K J_0}{R} t. \quad (49)$$

Wir erhalten wieder die Gleichung 8, bei der statt  $p$  Radius  $R$  als Schichtdicke eingesetzt ist.

Wie ersichtlich sind für die beiden Grenzfälle, unter oben angeführten Versuchsbedingungen, die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen der rechtwinkligen Gefäße gleich.

Die theoretischen Ergebnisse sind für die experimentellen Untersuchungen von praktischem Wert, denn sie geben uns die Versuchsbedingungen an, bei denen die einfachen Formeln anwendbar sind.

### 9. Reaktionsverlauf in Lamellenschicht.

In der Praxis hat man sehr oft mit Lichtreaktionen, die in sehr dünnen Schichten verlaufen, zu tun. Als Beispiele seien erwähnt: die bekannten Vorgänge in der photographischen Platte, oder das Ausbleichen der Farbstoffe in dünnen Kollodium- bzw. Gelatineschichten oder die Assimilationsprozesse in den Pflanzenblättern.

Aus diesem Grunde ist es von Interesse, die Reaktionsgleichungen für diese Spezialfälle abzuleiten.

In den meisten Fällen hat man es hier mit festen Schichten zu tun. Aber auch in den Fällen, wo wir eine dünne flüssige Schicht vor uns haben, wird in der Formelableitung nichts geändert, da praktisch ein Durchrühren in derartigen Schichten nicht stattfindet und dieselben praktisch als unbeweglich anzunehmen sind.

Unsere Grundgleichung bleibt die frühere:

$$-\frac{V d(b-x)}{dt} = K J_0 S [1 - e^{-i p (b-x)}].$$

Da die Schichtdicke  $p$  sehr klein ist, so kann eine Reihenentwicklung vorgenommen werden, wobei man sich mit dem ersten Gliede der Reihe begnügt. Wir erhalten dann die bekannte vereinfachte Formel:

$$-\frac{V d(b-x)}{dt} = K J_0 S i p (b-x)$$

oder

$$-\frac{d(b-x)}{b-x} = KJ_0 i dt.$$

Die Integrierung ergibt uns die logarithmische Linie

$$\ln \frac{b-x}{b} = -KJ_0 i t \quad (50)$$

oder

$$b-x = b e^{-k J_0 i t}$$

oder

$$\frac{x}{b} = 1 - e^{-k J_0 i t}. \quad (51)$$

Ist  $i$  klein, so kann man wieder eine Reihenentwicklung vornehmen und wir erhalten dann:

$$\frac{x}{b} = K i J_0 t, \quad (52)$$

d. h. daß das Verhältnis der Konzentration des neu gebildeten Stoffes zu der Anfangskonzentration proportional dem Produkte aus der Lichtintensität und der Zeit ist. Am praktischsten ist die Berechnung pro Flächeneinheit zu führen. Das Produkt  $J_0 t$  wird unberechtigterweise auch als Lichtmenge bezeichnet. Ist dagegen die Lichtabsorption sehr groß, so können wir ungeachtet des kleinen Wertes von  $p$  die Funktion  $e^{-i p (b-x)} = 0$  setzen und erhalten dann

$$-\frac{V d(b-x)}{dt} = K J_0 S.$$

$Vb$  ist bekanntlich die Anfangsstoffmenge  $M$ ,  $Vx = y$  die gebildete Stoffmenge. Nach der Integrierung erhalten wir:

$$y = K S J_0 t, \quad (53)$$

d. h., daß die gebildete Stoffmenge proportional der wirklichen Lichtmenge ist. Wir erhalten eine lineare Gleichung von der einfachsten Form. In der Praxis können aber verschiedene Störungen in Gestalt von Trübungs- und Zerstreuungerscheinungen, Undurchsichtigwerden, Reflexion usw. auftreten, die diesen einfachen Verlauf mitunter stark verändern können. Es wird wohl in den meisten Fällen schwierig sein, alle diese störenden Einflüsse theoretisch zu fassen, und man wird gezwungen sein, dieselben auf empirischem Wege zu ermitteln.

Wir können uns auch eine Zirkulation oder ein Durchfließen des Reaktionsgemisches, das an irgendeiner Stelle beleuchtet wird, vorstellen. Überwiegt die Lichtreaktionsgeschwindigkeit, so wird das Reaktionsgemisch stark verändert. Überwiegt die Durchfließ-



geschwindigkeit, so erfährt das Reaktionsgemisch nur eine geringe Änderung. Diese Erscheinungen können in tierischer und Pflanzenwelt auftreten und ihr näheres Studium wäre deshalb von Interesse. In der Praxis hat man mit diesen Fällen häufig zu tun. Eine derartig dünne lichtempfindliche Lamelle mit geringer Lichtabsorption stellt uns die photographische Platte dar. Verliefe die Silbersalzzersetzung normal, so müßte unter allen Umständen die gebildete Silbermenge der Lichtmenge  $Jt$  proportional sein. Bekanntlich gilt diese einfache Beziehung nur in bestimmten Grenzen. Die oben erwähnten Nebenerscheinungen, zu denen noch der sekundäre Prozeß der Entwicklung mit allen seinen Eigentümlichkeiten hinzukommt, tragen dazu bei, daß der Verlauf der Schwärzung von der einfachen linearen Beziehung stark abweicht.

Einen anderen Fall der dünnen Lamellen aber mit sehr starker Lichtabsorption stellen uns die grünen Blätter dar, weil das photochemisch aktive Chlorophyll eine derart starke Lichtabsorption besitzt, daß schon in sehr dünnen Schichten eine vollständige Absorption der aktiven Strahlen eintritt und die zersetzte  $\text{CO}_2$ -Menge ist auch der absorbierten Lichtmenge  $Jt$  proportional.

#### 10. Filterwirkung.

Unsere bisherigen Ableitungen fußten auf der Annahme, daß der sich bildende Stoff gegenüber dem einwirkenden Lichte farblos erscheint und somit optisch keine Hindernisse in den Weg stellt. In der Praxis hat man aber auch mit Fällen zu tun, bei denen der sich bildende Körper ebenfalls gefärbt ist und dabei das einwirkende Licht absorbiert, oder man ist gezwungen, in das Reaktionsgemisch andere Stoffe einzuführen, die ebenfalls die aktiven Strahlen absorbieren.

In beiden Fällen wird das aktive Licht geschwächt und demzufolge der Reaktionsverlauf stark beeinflusst. Es handelt sich nun darum, diesen veränderten Reaktionsverlauf zu bestimmen.

Die Lichtfilterwirkung kann durch zweierlei Form geschehen und zwar durch

1. Äußere Filter.
2. Innere Filter.

Bei den äußeren Lichtfiltern befindet sich die lichtabsorbierende Lösung in dem äußeren Mantelgefäße und ergibt eine reine Schichtwirkung. Bei inneren Lichtfiltern wird das Absorbens in das

Reaktionsgemisch selbst eingeführt und kann mitunter auch an der Reaktion teilnehmen, oder auch dieselbe katalytisch beeinflussen.

Betrachten wir die beiden Fälle näher.

### 1. Äußere Lichtfilter.

Bezeichnen wir die Schichtdicke des Mantelgefäßes durch  $p$ , die Konzentration des angewandten lichtabsorbierenden Körpers durch  $a$ , seine Absorptionskonstante durch  $i$ . Dann wird das einfallende Licht von  $J_0$  bis  $J_p$  geschwächt, wobei

$$J_p = J_0 e^{-i p a}$$

ist. In das Reaktionsgemisch tritt das Licht mit der Intensität  $J_p$  ein, und demzufolge erhält die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung folgende Gestalt:

$$-\frac{V d(b-x)}{dt} = K S J_0 e^{-i p a} [1 - e^{-i p (b-x)}]. \quad (54)$$

Diese Gleichung ist nur in dem Falle gültig, falls die Lichtfiltersubstanz im Lichte keine Veränderung erleidet. Ist das aber der Fall, so muß in die obere Gleichung statt  $a$ ,  $a-y$  eingesetzt werden, wo  $y$  die Konzentration des sich bildenden Körpers bei der Filtersubstanz bedeutet.

Erfolgt ein Ausbleichen der Lichtfiltersubstanz, so wird das auf die Lichtreaktion einwirkende Licht immer stärker und ruft dementsprechend eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor. Dies Anwachsen erfolgt aber bis zu einem gewissen Maximum; von da ab erfolgt aber ein stetiges Abfallen der Reaktionsgeschwindigkeit.

Da diese komplizierten Fälle in der Praxis wohl kaum eintreten, so kann die nähere theoretische Bearbeitung derselben hier unterbleiben.

### 2. Innere Lichtfilter.

#### a) Konstante Lichtfilter.

Bringen wir die Filtersubstanz in das Reaktionsgemisch ein, so erscheint der Reaktionsverlauf, wie wir sogleich sehen werden, viel komplizierter. Der Grund liegt darin, daß das einfallende Licht von beiden Körpern — der photochemisch aktiven Komponente und dem Lichtfilterkörper — absorbiert und zwischen ihnen verteilt wird. Die Aufgabe besteht darin, den Teil, der vom photochemisch aktiven Körper absorbiert wird, zu bestimmen. Haben wir ihn bestimmt, so können wir auch die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung aufstellen.

Wir bezeichnen mit  $A$  das von der photochemisch aktiven Komponente absorbierte Licht, das gleich

$$A = J_0 [1 - e^{-i p (b-x)}]$$

ist, mit  $A'$  das von der Lichtfilterlösung absorbierte Licht, das gleich

$$A' = J_0 [1 - e^{-i p a}]$$

ist. ( $i$  bedeutet die entsprechende Absorptionskonstante, und  $a$  die Konzentration.) Vermischen wir diese beiden Körper, so erhalten wir eine größere Absorption als es den beiden Körpern einzeln entspricht. Besäße die Lichtabsorption eine summierende Eigenschaft, so wäre die GesamtabSORPTION gleich

$$A + A' = J_0 [2 - e^{-i p a} - e^{-i p (b-x)}]. \quad (55)$$

In der Tat ist aber die GesamtabSORPTION<sup>1)</sup> gleich:

$$A_0 = J_0 [1 - e^{-i p a - i p (b-x)}], \quad (56)$$

von der ein Teil auf den photochemisch aktiven Körper fällt.

Jetzt müssen wir die Verteilung des gesamten absorbierten Lichtes auf die beiden Bestandteile bestimmen.

Bezeichnen wir das vor dem ersten Bestandteil — der photoaktiven Komponente — absorbierte Licht durch  $q$ , und das vor dem Lichtfilter absorbierte durch  $q_1$ , und geschehe die Lichtabsorption additional, so müßte der erste Bestandteil gleich  $A$  und der zweite gleich  $A_1$  bleiben. Da aber beim Vermischen die Lichtabsorption durch die Gleichung 56 und nicht durch die 55 wiedergegeben wird, so wird auch  $q$  nicht gleich  $A$  und  $q_1$  nicht gleich  $A_1$  sein, sondern wir erhalten folgende Verhältnisse:

$$q = A \frac{A_0}{A + A_1} \quad \text{und} \quad q_1 = A_1 \frac{A_0}{A + A_1}. \quad (57)$$

<sup>1)</sup> Die Ableitung dieser Formel ist die folgende: Haben wir zwei absorbierte Körper mit den Konzentrationen  $a_1, a_2, \dots$  und entsprechenden Absorptionskonstanten  $i_1, i_2, \dots$ , so ist

$$-\frac{dJ}{dP} = J(i_1 a_1 + i_2 a_2 \dots i_n a_n).$$

Die Integrierung ergibt

$$J_p = J^{-p(i_1 a_1 + i_2 a_2 \dots i_n a_n)}.$$

Daraus folgt für  $A_0$

$$A_0 = J_0 [1 - e^{-p(i_1 a_1 + i_2 a_2 \dots i_n a_n)}].$$

<sup>2)</sup> Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß zu derselben Gleichung auch mein früherer Assistent Herr Prof. Dr. N. v. Peskoff gelegentlich einer anderen Untersuchung gekommen ist.

Dementsprechend erhält die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung folgende Gestalt:

$$-\frac{V d(b-x)}{dt} = K S q = K S A \frac{A_0}{A + A_1}$$

oder

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{K J_0}{\rho} [1 - e^{-i p (b-x)}] \frac{[1 - e^{-i_1 p a - i p (b-x)}]}{[2 - e^{-i_1 p a} - e^{-i p (b-x)}]} \quad (58)$$

Wir haben eine Gleichung erhalten, die schwer integrierbar ist.

Betrachten wir die einzelnen Grenzfälle näher.

1. Nehmen wir an, daß die beiden lichtabsorbierenden Komponenten sehr starke Absorption ergeben, und daß praktisch  $i = i_1 = \infty$  genommen werden kann. Dann erhält die Gleichung folgende einfache Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K J_0}{2 \rho}, \quad (59)$$

d. h. das absorbierte Licht zerfällt in zwei gleiche Teile und die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional  $J_0/2$ .

2. Nehmen wir an, daß die beiden Komponenten sehr schwach absorbieren, dann entwickeln wir alle Exponentialfunktionen in Reihen und begnügen uns mit dem ersten Gliede der Reihe.

Man erhält dann:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = K J_0 i (b-x), \quad (60)$$

d. h. eine logarithmische Linie, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit proportional  $J_0$  verläuft, und die lichtabsorbierende Komponente praktisch keine schwächende Wirkung ausübt.

3. Nehmen wir weiter an, daß die Lichtfilterkomponente sehr stark absorbiert und die photoaktive normal oder sehr schwach, dann erhalten wir:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{K J_0 i (b-x)}{1 + i_1 p a}. \quad (61)$$

4. Im umgekehrten Falle der starken Absorption der photoaktiven Komponente und der schwachen des Lichtfilters erhalten wir folgende Gleichung:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{K J_0}{\rho(1 + i_1 p a)}, \quad (62)$$

d. h. eine lineare Gleichung, die den früheren weitgehend ähnlich ist. Die Lichtintensität wird durch den Exaktor  $1 + i_1 p a$  geschwächt. Je geringer die Lichtabsorption des Lichtfilters  $i_1$  ist, desto weniger

wird die Lichtintensität beeinflusst, und im Grenzfalle bei  $i_1 = 0$  erhalten wir unsere frühere Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KJ_0}{l}$$

oder

$$x = \frac{KJ_0}{p} t. \quad (63)$$

#### b) Veränderliche Lichtfilter.

In der Praxis kommt öfters der Fall vor, daß der sich bildende Körper die chemisch wirksamen Strahlen thermisch absorbiert und somit als ein Lichtfilter dient und den Reaktionsverlauf hemmt. In diesem Falle ändert sich unsere allgemeine Gleichung 58 nur insofern, daß wir  $x$  statt  $a$  einsetzen müssen und wir erhalten demzufolge:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{KJ_0}{p} [1 - e^{-i_1 p(b-x)}] \frac{[1 - e^{-i_2 p x - i_1 p(b-x)}]}{1 - e^{-i_2 p x} - e^{-i_1 p(b-x)}}. \quad (64)$$

Am Anfange, wo  $x = 0$  ist, erhalten wir die normale Gleichung

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{KJ_0}{p} [1 - e^{-i_1 p(b-x)}];$$

nachher fängt der Einfluß von  $i_1$  an, sich fühlbar zu machen, und je größer  $x$  wird, desto mehr hemmend wirkt das Lichtfilter. Der Reaktionsverlauf wird durch die Verhältnisse von  $i_1$  und  $i_2$  zueinander reguliert. In Grenzfällen erhalten wir wieder die vier oben beschriebenen Fälle.

Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit tritt viel später ein, als es laut dem Grotthusschen Gesetze beim Eintreten der vollständigen Absorption sein müßte. Es tritt ein „Nachhinken“ ein, das ein scheinbares Abweichen von dem Gesetze ergibt und das rechnerisch zu verfolgen ist.

#### c) Lichtschwächung durch Trübung.

Die Lichtschwächung kann auch dadurch hervorgerufen werden, daß der sich bildende Körper in dem Lösungsmittel unlöslich ist und in Gestalt feiner Trübung ausfällt. Durch diese wird das Licht zerstreut und geschwächt; sie kann dazu noch auch gefärbt sein und das Licht körperlich absorbieren. Erfolgt die Lichtschwächung bei der wachsenden Trübung nach dem Beerschen Gesetze, so kann ohne weiteres die obere Formel 64 angewandt werden. Es ist aber anzunehmen, daß meistens die Verhältnisse sich viel komplizierter gestalten, und demzufolge müssen auch entsprechende Korrekturen in die Formel eingebracht werden. Derartige Fälle

kommen in der Praxis sehr oft vor, aber der Einfluß der Zerstreuung wurde bisher meistens nicht berücksichtigt. Als Folge davon muß ein scheinbares Abweichen vom Grotthusschen Gesetze eintreten, indem das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit viel später als die vollständige Lichtabsorption eintritt, weil immer ein Teil vom absorbierten Lichte durch Zerstreuung und innere Absorption aufgehalten und von der Reaktionskomponente nicht ausgenutzt wird.

## II. Über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und den Ausnutzungsfaktor der Lichtenergie.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $K$  verändert sich mit den Versuchsbedingungen. Das Lösungsmittel, verschiedene katalytische Zusätze, die Temperatur, die Wellenlänge, die Struktur üben auf sie einen Einfluß aus. Bei näherer Betrachtung läßt sich diese Abhängigkeit der Konstante  $K$  von diesen Faktoren auf zweierlei Weise wahrnehmen. Einerseits scheint sie gegen verschiedene katalytische Einflüsse sehr empfindlich zu sein und wir können nichts Charakteristisches dabei finden; andererseits ist der Temperatureinfluß sehr charakteristisch. Die Einordnung der photochemischen Temperaturkoeffizienten in drei Gruppen, der konstante Wert der Temperaturkoeffizienten für die Elemente der 7. Gruppe deuten darauf hin, daß diese Faktoren mit dem inneren Bau des Atoms in enger Beziehung stehen und als charakteristische photochemische Größen anzusehen sind. Mit der inneren Struktur ist auch die Lage des Streifens der photochemischen Absorption aufs engste verbunden, was durch die Lage des Maximums der photochemischen Wirkung festgestellt werden kann.

Diese Tatsachen deuten darauf hin, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mindestens aus zwei Faktoren bestehen muß und keine einheitliche Größe ist. Wir bezeichnen diese Faktoren durch  $\alpha$  und  $\beta$ . Nehmen wir weiter an, daß  $\alpha$  die Eigenschaften repräsentiert, die photochemisch nicht charakteristisch sind, wie z. B. den Einfluß der Verunreinigungen, Lösungsmittel usw. und wir bezeichnen  $\alpha$  als die chemische Konstante der Lichtreaktion, bzw. als chemischen Faktor der Konstante. Diese Konstante  $\alpha$  stellt eigentlich die Änderung des chemischen Widerstandes bei dem Vorgang der Lichtreaktion dar und ist der Dunkelreaktionsgeschwindigkeitskonstante in ihren Eigenschaften weitgehend ähnlich.

Wir bezeichnen den anderen Faktor  $\beta$  als den photochemischen Faktor der Konstanten oder die eigentliche photochemische Konstante der Lichtreaktion. Diesem Faktor sind die entgegengesetzten Eigenschaften eigentümlich, indem er mit dem inneren Bau der photoaktiven Atome aufs engste verknüpft ist, und eine charakteristische photochemische Konstante bildet.

Das absorbierte Licht erzeugt eine innerliche photoelektrische Wirkung, durch welche die Atome photoaktiv gemacht werden.

Es ist wohl anzunehmen, daß nicht alle Moleküle gleichzeitig photochemisch jonisiert werden, sondern nur ein Teil derselben, der dann photochemisch aktiv wird und zu weiterer chemischer Umsetzung befähigt ist. Dieser Faktor  $\beta$  soll der Faktor der „photochemischen Dissoziation“ sein. Es ist klar, daß er aufs engste mit der absorbierten Lichtenergie und dem inneren Bau der Atome aus den Elektronen verknüpft ist. Dementsprechend muß er eine Funktion der Lage des Streifens der photochemischen Absorption und der Temperatur sein. In den Grenzen des Streifens der photochemischen Absorption muß er von der Wellenlänge unabhängig sein und den gleichen Temperaturkoeffizienten besitzen. Mit anderen Worten gesagt, in dem ganzen Streifen der photochemischen Absorption wird durch verschiedene Wellen derselbe Teil des absorbierten Lichtes für die Dissoziation verwendet und die letztere besitzt den gleichen Temperaturkoeffizienten und Nutzeffekt.

Auf welche Weise die Verteilung der Lichtquanten auf die Moleküle und Valenzelektronen erfolgt und auf welche Weise die photochemische Dissoziation, sowie der Ausnutzungsfaktor der Lichtenergie zu berechnen sind, läßt sich heutzutage noch nicht beantworten; das sind alles Fragen, die noch ihrer Lösung harren.

Es ist weiter anzunehmen, daß die photochemische Dissoziation im bestimmten Grade auch von dem Molekülbau abhängig sein kann.

Irgend etwas Bestimmtes darüber läßt sich heutzutage auch nicht sagen. Es ist anzunehmen, daß der Temperaturkoeffizient den Einfluß der Temperatur auf die photochemische Dissoziation darstellt. Leistete das umgebende Medium der Dissoziation keinen Widerstand, so müßten alle photoaktivierten Moleküle sofort in Reaktion treten; da aber ein solcher vorhanden ist und durch den Faktor  $\alpha$  charakterisiert wird, so fordert diese chemische Umsetzung eine gewisse Zeit. Somit ist die photochemische Reaktions-

geschwindigkeitskonstante mindestens aus zwei Faktoren zusammengesetzt, d. h. sie ist gleich

$$K = \alpha \beta,$$

wobei  $\alpha$  die Funktion vom Lösungsmittel, chemischen Katalysatoren und Molekülbau,

$\beta$  die Funktion der Temperatur, des inneren Baues der photoaktiven Atome, der photochemischen Katalyse darstellt.

Wir besitzen noch keine gute Definition für die Lichtempfindlichkeit. So bezeichnet sie z. B. Leimbach<sup>1)</sup> (1909) als „Strahlenempfindlichkeit“ der auf die Einheit der einfallenden Lichtmenge bezogenen Stoffumwandlung. Henri und Wurmser<sup>2)</sup> (1913) nennen sie wiederum „photochemische Suszeptibilität“. Warburg<sup>3)</sup> (1911, 1913) bezeichnet durch „spezifische photochemische Wirkung“ die auf die Einheit der absorbierten Lichtmenge in g-Kal umgewandelten Stoffmengen des Endproduktes in Mol. Den Bruchteil der gesamten absorbierten Strahlung, welcher in chemische Energie verwandelt wird, bezeichnet Warburg als „photochemische Ausbeute“. Weigert<sup>4)</sup> (1912) bezeichnet als Ausnutzungsfaktor das Verhältnis der aufgespeicherten Arbeitsmengen zu der totalen absorbierten Lichtmenge.

Nimmt man die Quantentheorie zur Hilfe, so muß man die für die Abspaltung eines Elektrons notwendige Energiemenge mit der tatsächlich bei der vollzogenen Stoffumwandlung absorbierten Lichtmenge vergleichen.

Im Idealfall unter bestimmten Voraussetzungen müssen die beiden Größen einander gleich sein und wir erhalten das sogenannte Einsteinsche<sup>5)</sup> (1912) photochemische Äquivalentgesetz

$$e = h\nu,$$

wo  $h$  die Plancksche Konstante und  $\nu$  die Schwingungszahl bedeuten.

Wie zu ersehen, herrscht in dieser Frage eine große Meinungsverschiedenheit.

<sup>1)</sup> Leimbach, Zeitschr. f. wiss. Phot. 7. 157. 1909.

<sup>2)</sup> V. Henri u. Wurmser, Compt. rend. 156. 230, 1012. 1913; 157. 126. 1913.

<sup>3)</sup> E. Warburg, Berl. Akad. Ber. 644. 1913; 746. 1911; 216. 1912.

<sup>4)</sup> F. Weigert, Berl. Ber. 42. 850, 1853. 1909; Zeitschr. f. phys. Chemie 63. 458. 1908; Zeitschr. f. wiss. Phot. 11. 381. 1913.

<sup>5)</sup> Einstein, Annal. d. Phys. 17. 148. 1905; 37. 832. 1912; 38. 881. 1912. Vgl. auch: Stark, Physik. Zeitschr. 9. 892. 1908.; Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. 11. 92. 1912; Boll, Compt. rend. 156. 1891. 1913.



Versuchen wir hier diese Frage näher zu behandeln. Stellen wir uns zuerst die Aufgabe, die Ausbeute der Lichtenergie bei den arbeitsspeichernden Lichtreaktionen, die auch irreversibel sein können, zu definieren. Es sei wieder einfachheitshalber nur ein Streifen der photochemischen ohne thermische Absorption genommen. Seine Ausdehnung erstreckt sich von  $\lambda_0$  bis  $\lambda_n$ ; an beiden Enden ist die Absorption = Null. Zwischen  $\lambda_0$  und  $\lambda_n$  können ein oder mehrere Maxima der Absorption sich befinden. Für irgendwelche Wellenlänge  $\lambda_x$  des monochromatischen Lichtes, die zwischen  $\lambda_0$  und  $\lambda_n$  liegt, wird die Absorption pro Zeiteinheit

$$A = J[1 - e^{-i\nu'}].$$

Ist noch eine thermische Absorption  $q$ , die sich über den photochemischen Streifen lagert oder ein anderer Streifen der photochemischen Absorption vorhanden, so wird die Gesamtabsorption gleich  $A + q$  sein. Diese thermische Absorption  $q$  muß von der Gesamtabsorption abgezogen werden. Wir werden bei unseren Betrachtungen stets nur mit der reinen photochemischen Absorption  $A$  rechnen. Die pro Zeit  $t$  absorbierte Lichtenergie  $At$  bewirkt eine chemische Umsetzung eines Grammols des angewandten Körpers bei der primären Reaktion. Es entsteht dabei ein neues System mit größerem Energiegehalt, das sich auf Kosten der absorbierten Lichtenergie  $At$  gebildet hat. Ein Teil von der absorbierten Lichtmenge wird in thermische Energie verwandelt, der andere wird photochemisch ausgewertet. Bezeichnen wir den letzten Teil durch  $E$ . Dann wird

$$\frac{E}{At} = S \quad (65)$$

den photochemischen Nutzeffekt bedeuten; der Rest  $At - E$  wird in die thermische Energie verwandelt. Die photochemisch verwertbare Energie  $E$  braucht nicht immer als Ganzes für die Vergrößerung der chemischen Energie des Systems, das durch die Wärmetönung  $Q$  der Primärreaktion charakterisiert wird, ausgenutzt werden. Ein Teil derselben kann in Form von Elektronenstrahlung, bzw. Fluoreszenzlicht erscheinen oder für verschiedene photochemische Zwischenstufenprozesse oder Folgereaktionen verbraucht werden. Den Quotient

$$\frac{Q}{E} = L$$

können wir als photochemisches Äquivalent bezeichnen.

In manchen Fällen wird praktisch  $Q = E$  sein und demzufolge wird der photochemische Nutzeffekt den Wert

$$\frac{Q}{At} = S \quad (66)$$

besitzen. Die Formel ergibt, daß je kleiner die Zeit  $t$  ist, in der ein Mol des Stoffes bei gegebener Lichtintensität und den vorhandenen Versuchsbedingungen umgesetzt wird, desto größer der Nutzeffekt wird. Mit anderen Worten, hängt die Größe des photochemischen Nutzeffektes auch von dem Zeitfaktor, d. h. auch von allen Faktoren, wie Temperatur, chemische Katalyse usw., die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, ab. Dies kommt daher, weil die photochemischen Vorgänge stationäre Prozesse sind, die auf Kosten der von außen in gewissen Zeitabschnitten zuströmenden Energie verlaufen. Es fragt sich nun, in welcher Beziehung dieser Quotient zu der Reaktionsgeschwindigkeit steht.

Die Grundgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit lautet bekanntlich folgendermaßen:

$$\frac{dM}{dt} = KA \quad \text{oder} \quad \frac{dM}{A dt} = K, \quad (67)$$

wo  $M$  die umgesetzte Stoffmenge und  $A$  die absorbierte Lichtmenge bedeuten. Die umgesetzte Stoffmenge ist aber der Wärmetönung proportional und für ein Grammol wird  $M$  dem Werte  $Q$  entsprechen. Demzufolge können wir unsere Gleichung in folgender Weise umschreiben:

$$K = \frac{dQ}{A dt}. \quad (68)$$

Diese Größe entspricht dem Nutzeffekt  $S$  für den Fall, daß  $Q = E$  ist, d. h. daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in gewissen Fällen über die Größe der ausgenutzten Energie Aufschluß geben kann. Wir haben oben angenommen, daß  $K = \alpha\beta$  ist, wo  $\alpha$  der chemische Faktor und  $\beta$  der photochemische Faktor, der die photochemische Dissoziation charakterisiert, sind. Demzufolge muß auch der Nutzeffekt von allen diesen Faktoren abhängig sein.

Ein Zusatz eines photochemischen Katalysators zu dem System ändert die ganze Sachlage wesentlich. Dadurch wird eine neue photochemisch aktive Komponente eingeführt, die ihren eigenen Streifen der photochemischen Absorption, ihren Nutzeffekt, Temperaturkoeffizienten besitzt. Die Definition bleibt aber dieselbe. Es fragt sich weiter, wie soll man eigentlich die Energie  $E$ , die rein photochemisch ausgenutzt wird, bestimmen? Hier kann das sogenannte Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz uns die

erste Hilfe gewähren. Dies Gesetz fußt auf der Annahme, daß bei der Lichtwirkung von allen vorhandenen freien Valenzelektronen nur ein Elektron abgespalten wird; die dazu erforderliche Energie ist

$$E = h \nu,$$

wo  $h$  die Plancksche Konstante und  $\nu$  die Schwingungszahl bedeuten. Für ein Gramm, das bekanntlich  $N = 6.10^{23}$  Moleküle enthält, wird die erforderliche Energieaufnahme

$$E = N h \nu.$$

Demzufolge wird der Nutzeffekt

$$S = \frac{N h \nu}{A t}. \quad (69)$$

In den Fällen, wo  $E = Q$  ist, wird  $Q = N h \nu$ .

Diese Annahme von Einstein ist als ein sehr wichtiger und vielversprechender Schritt zur Anwendung der Quantentheorie bei der Lösung photochemischer Probleme zu bezeichnen. Aber in dieser Form ist diese Beziehung bei weitem nicht imstande, die photochemischen Erscheinungen zu erklären. Wie gesagt, fußt diese Annahme darauf, daß die Lostrennung nur eines Elektrons zur Erzeugung einer Photoaktivität genügt. Es ist aber kein Grund vorhanden, eine derartige Begrenzung, besonders für mehrwertige Elemente oder Verbindungen, die viele freie Valenzelektronen enthalten, anzunehmen. Weiter, die Funktion

$$E = N h \nu$$

ist linear; sie fordert ein stetiges Anwachsen des Nutzeffektes mit der Schwingungszahl im Gebiete des einen Streifens der photochemischen Absorption. Die Tatsachen sagen uns aber, daß die Geschwindigkeit, die im Streifen mit Null anfängt, ein Maximum erreicht, das mit dem Maximum der Lichtabsorption zusammenfällt, um wiederum mit einem Null zu enden. Und es ist anzunehmen, daß der Nutzeffekt eine charakteristische photochemische Größe sei, und im ganzen Streifen der photochemischen Absorption von der Wellenlänge unabhängig sein müsse. Es ist also klar, daß das wahre photochemische Äquivalentgesetz eine viel kompliziertere Form<sup>1)</sup> besitzen muß, und daß der Einsteinsche Ausdruck in seiner jetzigen Form nur seine erste primitivste Form darstellt; und außerdem muß dieses Gesetz auch eine Funktion, wahrscheinlich periodischen

<sup>1)</sup> Worauf Warburg (Berl. Akad. Ber. 814. 1914) und Weigert, Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, 359. 1917 hindeuten. Die von Warburg zur Prüfung dieses Gesetzes angestellten Versuche ergaben in den meisten Fällen keine Übereinstimmung der Theorie mit den Versuchen (s. Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 54. 1920.

Charakters, der inneren Struktur der Atome, d. h. ihres Chemismus sein. Es ist kaum denkbar, daß die Energie  $E$  für irgendwelche Wellenlänge  $\lambda$  für alle Elemente, Verbindungen und Reaktionen dieselbe sei.

Bei den irreversiblen arbeitsleistenden Reaktionen haben dieselben Koeffizienten eine andere Bedeutung, denn es handelt sich bei ihnen nicht um die Aufspeicherung der Energie, sondern um die Auslösung und Aufrechterhaltung eines Vorgangs, der selbst Energie freigibt. Zum Aufrechterhalten des Vorgangs muß aber Lichtenergie entnommen werden. Hier tritt der Unterschied zwischen den Lichtreaktionen und Dunkelreaktionen wieder deutlich zutage; die letzteren brauchen zu ihrem Verlauf keinen Energieverbrauch.

Der Nutzeffekt:

$$\frac{E}{At} = S \quad (70)$$

bildet hier den Teil der absorbierten Lichtenergie, der zur Aufrechterhaltung der Lichtreaktion nötig ist. Je geringer der Teil ist, der dazu verwendet wird, desto lichtempfindlicher ist das System und der Faktor  $S$  kann auch als Charakteristikum der Photoaktivität der aktiven Komponente dienen.

Während des Verlaufs wird eine Wärmemenge  $Q$  pro Grammol frei gemacht. Um diese Wärmemenge frei zu machen, bedarf man des Aufwandes der Lichtenergie  $E$ . Das Verhältnis

$$\frac{Q}{E} = L \quad (71)$$

können wir als Auslösungsvermögen bezeichnen. Mit je kleineren  $E$ -Mengen  $Q$  ausgelöst wird, desto größer ist der Wert  $L$ .

Das Verhältnis von

$$\frac{Q}{At}$$

ist aber nichts anderes als unsere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die auch in gewissem Grade als Charakteristikum der Lichtempfindlichkeit des Systems dienen kann.

Was die Berechnung der absorbierten Lichtmengen während der Versuchszeit anbetrifft, so ist sie nur in dem Falle einfach, wo die Lichtabsorption vollständig und von der Konzentrationsänderung unabhängig ist; dann ist

$$At = Jt.$$

In anderen Fällen ändern sich die Lichtabsorptionsverhältnisse mit der Zeit infolge der Konzentrationsänderungen beim Reaktions-

verlaufe, und es ergibt sich eine sehr komplizierte mathematische Beziehung für die in bestimmten Zeitintervallen absorbierte Lichtmenge. Es ist zweckmäßiger, diese Berechnung durch entsprechende Versuchsmodalitäten zu vereinfachen und dadurch zu umgehen; die absorbierte Lichtmenge kann dann direkt experimentell bestimmt werden.

Die Ausarbeitung einer einfachen und handlichen Versuchsmethodik für die Bestimmung dieser Größen ist sehr erwünscht und wäre für die weitere Entwicklung der Photochemie von großer Bedeutung. In der Praxis wird man sich wohl einer anderen Größe bedienen, nämlich des „technischen Nutzeffektes“, der die pro Watt (verbrauchter elektrischer Energie) gebildete Menge des Photo Produktes darstellt:

$$\frac{M}{W} = K.$$

## 12. Lichtreaktion, die von einer Dunkelreaktion begleitet wird.

Laut dem Prinzip der Addition müssen die Eigenschaften eines summarischen Vorgangs, der aus einer Lichtreaktion und einer Dunkelreaktion besteht, sich einfach summieren, d. h. sich additionell verhalten. Dementsprechend müssen auch die Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten zusammengestellt werden. Es sei hier zur Erläuterung an einem einfachsten Beispiele die Differentialgleichung aufgestellt und die Grenzfälle näher untersucht werden.

Nehmen wir den einfachsten Fall, wo wir eine Dunkelreaktion erster Ordnung, deren Differentialgleichung gleich:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = K_d(a-x)$$

ist, haben, die durch das Licht beschleunigt wird. Die Beschleunigung erfolgt auf Kosten der absorbierten Energie und stellt einen neuen Vorgang dar. Wäre die Dunkelreaktion nicht vorhanden, so lautete die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{K J_0}{p} [1 - e^{-ip(a-x)}].$$

Da aber eine solche vorhanden ist und die beiden Prozesse gleichzeitig und unabhängig voneinander verlaufen, so muß die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung des summarischen Vorgangs folgende Gestalt annehmen:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{K J_0}{p} [1 - e^{-ip(a-x)}] + K_d(a-x). \quad (72)$$

Betrachten wir die Grenzfälle näher:

a) Starke Absorption.

Die Exponentialfunktion kann = Null gesetzt sein. Dann wird

$$- \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ_0}{p} + K_a(a-x)$$

sein.

Die Integrierung ergibt den Ausdruck:

$$K_a = \left\{ \ln \left[ \frac{KJ_0}{p} + K_a a \right] - \ln \left[ \frac{KJ_0}{p} + K_a(a-x) \right] \right\} : t.$$

Daraus folgt:

$$x = \left[ \frac{KJ_0}{p} + K_a a \right] \frac{1 - e^{-K_a t}}{K_a} \quad (73)$$

oder

$$KJ_0 = K_a p \left[ \frac{1}{1 - e^{-K_a t}} - a \right]. \quad (74)$$

Je nach Versuchsbedingungen kann die eine oder die andere Formel zur Prüfung der Versuche dienen. Ist man imstande, die Lichtreaktionskonstante  $K$  zu bestimmen, so verwendet man die Formel (73); ist das nicht der Fall, so benutzt man die Formel (74) und bestimmt auf diese Weise  $K$ . In beiden Fällen muß aber die  $K_a$  der Dunkelreaktion im voraus bestimmt werden.

b) Sehr schwache Absorption.

Nach der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion erhalten wir

$$- \frac{d(a-x)}{dt} = [KJ_0 i + K_a](a-x).$$

Die Integrierung ergibt die logarithmische Gleichung:

$$[KJ_0 i + K_a] = \frac{\ln \frac{a}{a-x}}{t} \quad (75)$$

(falls bei  $t = 0$ ,  $x = 0$  ist).

In diesem Falle tritt das additionelle Verhalten deutlich zutage und läßt sich leicht experimentell prüfen. Bei niedrigen Temperaturen und großer Lichtintensität überwiegt die Lichtreaktion derart, daß die Dunkelreaktion, d. h.  $K_a$  praktisch, gleich Null gesetzt werden kann, und wir erhalten die Konstante  $K$  für die Lichtreaktion und können auch ihren Temperaturkoeffizient bestimmen. Bei schwachen Lichtintensitäten und hohen Temperaturen überwiegt wiederum die Dunkelreaktion. Ist  $J_0 = 0$ ; so erhalten wir  $K_a$ . In dem Falle, wo aus irgendwelchen Gründen eine tiefe Temperatur nicht verwendet werden kann, bestimmt man anfangs die summa-

rische Konstante und die Dunkelreaktionskonstante. Die Differenz der beiden ergibt  $K$ , die Konstante der reinen Lichtreaktion. Auf dieselbe Weise kann auch der Temperaturkoeffizient der reinen Lichtreaktion bestimmt werden.

Man bestimmt anfangs die Konstante des summarischen Vorgangs bei einer Temperatur  $T_1$ ; bezeichnen wir sie durch  $[K'J_i + K_d']$ , und zieht den Wert  $K_d'$ , den man besonders bestimmt, ab. Man erhält dann  $K'J_i$ . Auf dieselbe Weise erhält man den Wert  $K''J_i$  für die Temperatur  $T_2$ . Aus diesen zwei Werten ergibt sich der Temperaturkoeffizient pro  $10^0$  für die reine Lichtreaktion

$$\text{T.K.} = \frac{K''}{K'}$$

falls  $T_2 - T_1 = 10^0$  ist.

Bei der Berechnung wird die logarithmische Temperaturformel verwendet.

Die Spiegelwand erhöht wiederum die Geschwindigkeit der Lichtreaktion bei sehr schwachen und mittleren Lichtabsorptionen. Bei starker Absorption übt sie selbstverständlich keine Wirkung aus. Bei komplizierten Fällen wird analog verfahren, indem man die Lichtreaktionsgleichungen zu der Dunkelreaktionsgleichung addiert. Die Reaktionsgleichungen sind dabei nur komplizierter und wir stehen vor der Wahl, dieselben direkt zu integrieren oder durch technische Manipulationen, wie Erhöhung der Konzentration einiger Komponenten usw. die zu lösenden Gleichungen nach Möglichkeit zu vereinfachen.

## II. Eine photoaktive Komponente mit mehreren Streifen der photochemischen Lichtabsorption.

### Einleitung.

Eine Verbindung und auch Elemente können mehrere Streifen der photochemischen Absorption besitzen und jeder von ihnen kann unter dem Einflusse des Lichtes verschiedener Wellenlängen eine bestimmte photochemische Wirkung ausüben. Verschiedene Ursachen können die Entstehung mehrerer Streifen der photochemischen Absorption bedingen. Nehmen wir z. B. irgendeine organische Verbindung an, die an verschiedenen Stellen Doppelbindung und photoaktive Elemente, wie Halogene, Eisen, Mangan usw. enthält. Es entsteht somit eine Reihe von photochemisch ungesättigten Zentren, die eigene Streifen der photochemischen Absorption besitzen und demzufolge unter dem Einflusse verschie-

dener Strahlen verschiedene photochemische Effekte ergeben. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch eine photoaktive Komponente ihrerseits zwei oder mehrere Streifen der photochemischen Absorption besitzen kann. Solche Fälle sind auch bekannt.

Es entsteht sofort die Frage, auf welche Weise die verschiedenen Streifen angehörnden Strahlen auf den Körper einwirken. Wie wird der Prozeß verlaufen, falls mehrere Strahlen gleichzeitig einwirken? Was für einen Einfluß übt die gegenseitige Stellung der Streifen zueinander aus usw. usw.?

Bei unseren weiteren Betrachtungen werden wir übersichtlichkeitswegen das Vorhandensein von nur zwei Streifen in einer Verbindung annehmen.

Dann können folgende Fälle eintreten: entweder liegen die beiden Streifen voneinander weit entfernt und berühren sich nicht, oder sie lagern sich teilweise evt. auch ganz übereinander. Ehe wir zur näheren Behandlung dieser beiden Fälle herantreten, wollen wir einige Worte der technischen Ausführung der Versuche widmen.

#### A. Erster Fall: Getrennte Streifen.

Wie aus der Figur 7 zu ersehen ist, besitzt ein Körper zwei

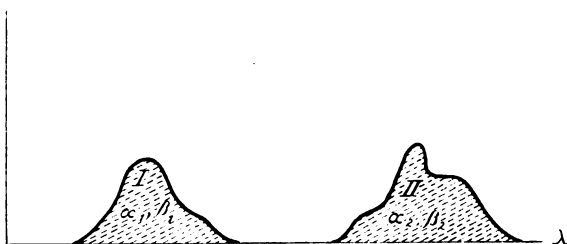


Fig. 7.

getrennt und weit voneinander liegende Streifen der photochemischen Absorption.

Es kann dabei vorkommen, daß die thermische Absorption diese Streifen verbindet, evt. dieselben verdeckt und so scheinbar ein einheitliches Absorptionsband liefert.

Durch besondere Versuche müssen dann die beiden Streifen der photochemischen Absorption ermittelt und ihre Lichtabsorptionskonstanten  $i$  bestimmt werden. Das ist eine sehr schwierige Aufgabe.

Wir wollen den einfachsten Fall betrachten, wobei unser Körper nur zwei Streifen der photochemischen Absorption besitzt und die



thermische Absorption vollständig fehlt. Jeder Streifen besitzt eigene Konstanten  $K$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $i$  und T.K. (Temperatur-Koeffizient). Wir können daher annehmen, daß auch das Endprodukt ein anderes sein kann. Mit anderen Worten, wir haben zwei verschiedene Reaktionsmechanismen, die durch das von den beiden Streifen absorbierte Licht hervorgerufen werden. In dem ganzen Absorptionsgebiet jedes einzelnen Streifens ist die Wirkung dieselbe und wird unabhängig von der Wellenlänge nur durch die absorbierte Lichtmenge reguliert. Die Konstanten  $\alpha$ ,  $\beta$ , T. K. sind für jeden Streifen von  $\lambda$  unabhängig.

Praktisch können wir das eben Gesagte folgendermaßen zusammenfassen: Verschiedene Strahlen können auch verschiedene Wirkung ausüben, falls die verschiedenen Streifen der photochemischen Absorption angehören.

Es tritt weiter die Frage auf, sind diese beiden Streifen in ihren Wirkungen vollständig unabhängig voneinander oder nicht? D. h. ruft das von einem Streifen absorbierte Licht irgendwelche photochemische Resonanzerscheinungen bei dem anderen Streifen hervor oder nicht?

Diese Fragen stehen im engen Zusammenhange mit der Frage der inneren Struktur der photochemisch-aktiven Komponenten und werden an anderer Stelle behandelt.

Hier wollen wir einfach die beiden Möglichkeiten annehmen und sie mathematisch zu bearbeiten versuchen:

I. Erste Möglichkeit: Die beiden Streifen sind in ihren Wirkungen vollständig voneinander unabhängig.

Das ist wohl die wahrscheinlichste Erscheinung. In diesem Falle haben wir zwei unabhängige photochemische Vorgänge vor uns. Im Falle der gleichzeitigen Einwirkung der Strahlen der beiden Streifen müssen die Wirkungen sich summieren; d. h. daß in diesem Falle ein additionelles Verhalten der beiden Prozesse zutage tritt und die Reaktionsgeschwindigkeit als Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Vorgänge dargestellt werden kann. Mathematisch ausgedrückt, heißt das

$$- \frac{V d(b-x)}{dt} = K_1 A_1 + K_2 A_2 \quad (76)$$

oder

$$- \frac{V d(b-x)}{dt} = K_1 J_1 S_1 [1 - e^{-i_1 p (b-x)}] + K_2 J_2 S_2 [1 - e^{-i_2 p (b-x)}] \quad (77)$$

oder

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d(b-x)}{dt} &= \frac{K_1 J_1 + K_2 J_2}{\rho} - \frac{K_1 J_1}{\rho} [1 - e^{-i_1 \rho (b-x)}] \\ &\quad - \frac{K_2 J_2}{\rho} [1 - e^{-i_2 \rho (b-x)}], \end{aligned} \right\} (78)$$

falls  $S_1 = S_2$  ist.

Betrachten wir verschiedene Grenzfälle näher:

a) Die beiden Photokomponenten absorbieren das Licht sehr stark, dann sind die beiden Exponentialfunktionen gleich Null zu setzen und wir erhalten:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{K_1 J_1 + K_2 J_2}{\rho} \quad (79)$$

Daraus folgt:

$$x = \frac{K_1 J_1 + K_2 J_2}{\rho} t \quad (80)$$

oder

$$K_1 J_1 + K_2 J_2 = \frac{\rho x}{t}, \quad (81)$$

d. h. daß die Konzentration des sich bildenden Körpers proportional der Zeit und der Summe der beiden photochemischen Faktoren  $K, J$  und umgekehrt proportional der Schichtdicke  $\rho$  ist. Die beiden  $K_1$  und  $K_2$  müssen gesondert bestimmt werden. Der Reaktionsverlauf ist linear, d. h. die Gleichung ist nullter Ordnung.

b) Die beiden Photokomponenten absorbieren das Licht sehr schwach, dann können wir die Exponentialfunktionen in Reihen entwickeln und uns auf das erste Glied beschränken und erhalten demzufolge:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = (K_1 J_1 i_1 + K_2 J_2 i_2) (b-x). \quad (82)$$

Daraus folgt:

$$[K_1 J_1 i_1 + K_2 J_2 i_2] = \frac{\ln b - \ln(b-x)}{t} \quad (83)$$

Der konstante Faktor besteht, wie zu ersehen, aus zwei photochemischen Faktoren  $K_1 J_1 i_1$  und  $K_2 J_2 i_2$ . Man kann die beiden Faktoren einzeln bestimmen und so die summarische Konstante berechnen und einen von den beiden direkt aus dem Versuche bestimmen und den anderen Faktor berechnen.

Der Reaktionsverlauf stellt die logarithmische Linie dar und die Reaktionsgleichung 1. Ordnung.

c) Betrachten wir den Fall, daß eine Photokomponente sehr stark, z. B. die erste  $i_1$ , die andere  $i_2$  dagegen sehr schwach absorbieren. Dann können wir die erste Exponentialfunktion gleich Null setzen und die andere in die Reihe auf übliche Weise zerlegen.

Wir erhalten dann:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{K_1 J_1}{p} + K_2 J_2 i_2 (b-x). \quad (84)$$

Die Integrierung dieser Gleichung ist leicht durchzuführen und ergibt die uns bekannte logarithmische Linie:

$$K_2 J_2 i_2 t = \ln \left[ \frac{K_1 J_1}{p} + K_2 J_2 i_2 b \right] - \ln \left[ \frac{K_1 J_1}{p} + K_2 J_2 i_2 (b-x) \right]. \quad (85)$$

Schreiben wir diese Gleichung in ihrer Exponentialform, so erhalten wir:

$$x = \frac{\left[ \frac{K_1 J_1}{p} + K_2 J_2 i_2 b \right] [1 - e^{-K_2 J_2 i_2 t}]}{K_2 J_2 i_2}. \quad (86)$$

Um diese Gleichung des summarischen Vorgangs experimentell prüfen zu können, müssen aus den getrennten Versuchen der Einwirkung der einzelnen Strahlenarten die nötigen Faktoren  $K_1 J_1$ ,  $K_2 J_2 i_2$  bestimmt werden.

Die Berechnung der Exponentialfunktion  $e^{-K_2 J_2 i_2 t}$  erfolgt sehr leicht mit Hilfe der entsprechenden Tabelle für  $e^{-x}$  (s. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik, S. 287, 1912).

Besitzt umgekehrt die erste Komponente  $i_1$  sehr schwache und  $i_2$  sehr starke Absorption, so verändert sich die obige Gleichung 86 auf folgende Weise:

$$x = \frac{\left[ \frac{K_2 J_2}{p} + K_1 J_1 i_1 b \right] [1 - e^{-K_1 J_1 i_1 t}]}{K_1 J_1 i_1}. \quad (87)$$

d) Betrachten wir weiter den Fall, wo eine Komponente, etwa  $i_1$ , eine sehr starke und die zweite  $i_2$  eine normale Absorption besitzt. Dann erhält die Differentialgleichung folgende Gestalt:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{K_1 J_1}{p} + \frac{K_2 J_2}{p} [1 - e^{-i_2 p (b-x)}]. \quad (88)$$

Diese Gleichung ist leicht integrierbar. Bekanntlich besitzt das Integral von der allgemeinen Form folgende Gestalt:

$$\int \frac{dy}{a + b e^{ky}} = \frac{1}{ak} [ky - \ln(a + b e^{ky})] + \text{Konst.} \quad (89)$$

In unserem Falle sind:

$$y = b - x, \quad a = \frac{K_1 J_1}{p} + \frac{K_2 J_2}{p}, \quad b = \frac{K_2 J_2}{p}, \quad K = -i_2 p.$$

Wir erhalten nach der Einstellung dieser Werte:

$$(K_1 J_1 i_2 + K_2 J_2 i_2) t = i_2 p x + \ln \frac{[(K_1 J_1 + K_2 J_2) - K_2 J_2 e^{-i_2 p x}]}{[(K_1 J_1 + K_2 J_2) - K_2 J_2 e^{-i_2 p (b-x)}}]. \quad (90)$$

Bei praktischer Prüfung dieser Gleichung wird es wohl zweckmäßiger sein, die Zeiten  $t$  zu berechnen und mit den experimentell gefundenen zu vergleichen, weil eine Auflösung der Gleichung nach  $x$  sehr schwierig ist.

In diesem von uns betrachteten Falle war die Wirkung der beiden Streifen unabhängig voneinander, aber gleich gerichtet angenommen. Es können aber Fälle denkbar sein, wo die Wirkungen auch entgegengesetzt sind, d. h. daß der eine Streifen bindend und der andere zersetzend wirkt; dann müssen wir Gleichgewichtszustände erhalten. Diese Fälle werden in nächster Zeit an anderer Stelle näher behandelt.

Die Versuchsanordnung muß derart gehandhabt werden, daß sie uns das Belichten des Reaktionsgemisches mit zwei eventuell mehreren verschieden gefärbten monochromatischen Strahlen ermöglicht.

Dazu können viereckige Reaktionsgefäße mit quadratischem Querschnitt dienen. Sie sind, wie es aus der Figur 8 ersichtlich ist, in das Mantelgefäß eingestellt. Mit anderen Worten, die Anordnung stellt einen normalen Lichtthermostaten dar.

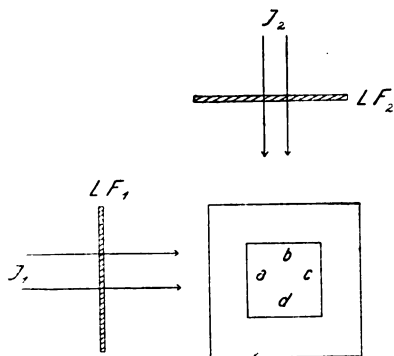


Fig. 8.

Die Belichtung kann mit Hilfe einer einzigen oder mehrerer Lichtquellen geschehen.

Im ersten Falle werden die Lichtquellen  $J_1, J_2 \dots$  rund um das Gefäß gestellt. Zwischen jeder Lichtquelle und dem Reaktionsgefäß befinden sich entsprechende Lichtfilter  $\alpha F, \alpha F_2$ . Am geeignetsten sind für diese Zwecke die Gelatinefilter. Die Strahlen müssen parallel laufen. Nehmen wir an, daß die Strahlen  $J_1$  blau, und  $J_2$  gelb monochromatisch gefärbt sind. Dann wird das Reaktionsgemisch gleichzeitig von der Seite  $d$  durch die blauen Strahlen, von der Seite  $b$  durch die gelben Strahlen belichtet. Die Lichtintensitäten  $J_1$  und  $J_2$ , die entsprechenden Lichtabsorptionskonstanten  $i_1, i_2$  sind bekannt, demzufolge sind auch die absorbierten Lichtmengen gegeben.

Alle Faktoren zur Aufstellung der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung sind somit vorhanden:

Wir können das Reaktionsgemisch auch mit anderen Strahlen von den Seiten  $c$  und  $a$  belichten.

Wie zu ersehen, ist die praktische Ausführung der Versuche mit keinen großen Schwierigkeiten verbunden; es muß nur für gute

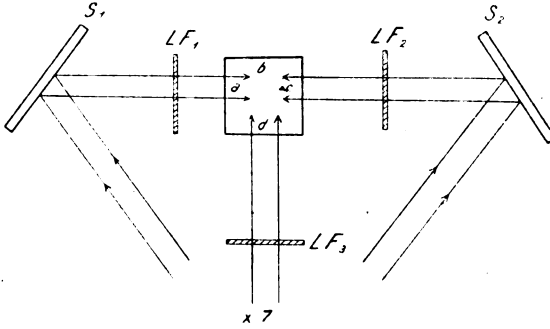


Fig. 9.

Isolierung der Strahlen, damit kein fremdes Licht auf irgendeine Seite fällt, gesorgt werden.

Wir können zu demselben Ziele auch auf anderem Wege gelangen, indem wir die Spiegelmethode verwenden. Wir können das Licht von einer Lichtquelle  $J_1$  (s. Figur 9), das die entsprechenden

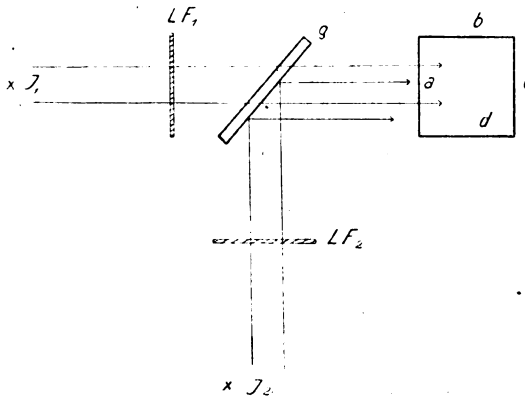


Fig. 10.

Lichtfilter passiert hat, mit Hilfe der Spiegel  $S_1$ ,  $S_2$  auf die Seiten  $d$  und  $c$  und  $a$  werfen. Wir können auch Totalreflexionsspiegel aus Glas benutzen (s. Figur 10), die uns gestatten, das Licht einerseits von einer Lichtquelle  $J_2$  zurückzuwerfen und auf das Reaktionsgefäß zu richten, andererseits es von der anderen Lichtquelle  $J_1$  direkt durch  $g$  durchzulassen.

Wir können endlich verschiedene Kombinationen der angegebenen Methoden verwenden und eine gleichzeitige Belichtung des Reaktionsgemisches mit vielen verschiedenfarbigen monochromatischen Strahlen erzielen.

Die ausführliche Beschreibung der entsprechenden Lichtthermostaten neuer Konstruktion erfolgt in der nächsten Zeit an anderer Stelle.

Es kann aber auch die Lichtfiltermethode verwendet werden. Dieselbe besteht darin, daß vor einer Lichtquelle, z. B. der Quarzquecksilberlampe, derartige Lichtfilter, sei es Trockengelatinefilter, Glasfilter, Flüssigkeits- oder Gasfilter aufgestellt werden, die nicht ein monochromatisches Licht bestimmter Wellenlänge, sondern mehrere Strahlen, z. B. blau und ultraviolett usw., die monochro-

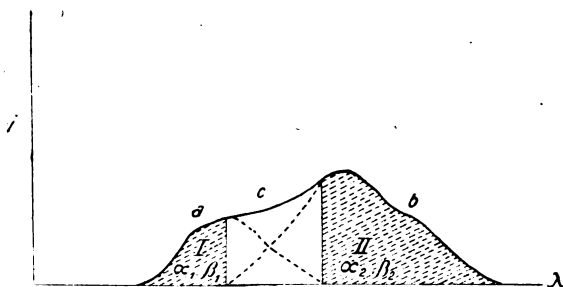


Fig. II.

matisch sind, durchlassen. Da die Intensitätsverteilung der verschiedenen Strahlen bei der Lichtquelle bekannt ist und die Durchlässigkeit der Lichtfilter quantitativ bestimmt werden kann, so ist diese Methode sehr einfach und praktisch auszuführen. Die einzige Schwierigkeit liegt in unzulänglicher Auswahl der entsprechenden Farbkörper, die unserem Zwecke dienen können. Besondere Schwierigkeiten aber treten bei der Herstellung der Lichtfilter im äußersten Ultraviolett auf. Aber diese Frage rein technischer Natur dürfte in der nächsten Zeit befriedigend gelöst werden, wodurch ein Erfolg in der Erforschung dieses wichtigen Gebietes nicht ausbleiben kann.

#### B. Zweiter Fall: Sich übereinander lagernde Streifen.

Behandeln wir jetzt den Fall, wo die beiden Streifen sich teilweise übereinander lagern (s. Figur II).

Die Kurven I und II stellen die Absorptionskurven der beiden

Streifen dar. Die Gesamtabsorption wird durch die Kurve  $a b c$  wiedergegeben und ergibt uns einen einheitlichen Streifen: die Wirkung ist aber nicht einheitlich.

Nehmen wir an, daß die beiden Streifen photochemisch sich additionell verhalten. Dann gelten für sie die in dem vorigen Kapitel abgeleiteten Formeln. Befindet sich demzufolge das einwirkende Licht in dem gestrichelten Gebiete des I. Streifens, so wird der Reaktionsverlauf durch die Konstanten  $K_1, i_1, (T.K.)_1$  charakterisiert. Befindet es sich in dem gestrichelten Gebiete des II. Streifens, so wird der Verlauf durch die Konstanten  $K_2, i_2, (T.K.)_2 \dots$  charakterisiert. Die Reaktionsgleichungen bleiben die früheren.

Befindet sich dagegen das einwirkende Licht in dem mittleren Teile, wo die beiden Streifen übereinander lagern, so erhalten wir auch im monochromatischen Lichte einen summarischen Vorgang. Das absorbierte Licht verteilt sich an die beiden Komponenten, wirkt auf sie ein, und der Gesamtvorgang muß den in dem vorigen Kapitel unter Anwendung des Verteilungsgesetzes abgeleiteten Formeln folgen.

Zur Erläuterung leiten wir einige Formeln für die einfachsten Grenzfälle ab:

Das absorbierte Licht verteilt sich zwischen den beiden Komponenten  $i_1$  und  $i_2$  nach der Verteilungsformel. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit summiert sich aus den beiden Vorgängen.

Demzufolge erhalten wir folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit des summarischen Vorgangs:

$$\left. \begin{aligned} - \frac{d(b-x)}{dt} &= \frac{K_1 J_0}{p} [1 - e^{-i_1 p(b-x)}] \frac{[1 - e^{-i_1 p(b-x)} - i_2 p(b-x)]}{[2 - e^{-i_2 p(b-x)} - e^{-i_2 p(b-x)}]} \\ &+ \frac{K_2 J_0}{p} [1 - e^{-i_2 p(b-x)}] \frac{[1 - e^{-i_2 p(b-x)} - i_1 p(b-x)]}{[2 - e^{-i_1 p(b-x)} - e^{-i_2 p(b-x)}]} \end{aligned} \right\} (91)$$

a) Falls beide Komponenten das Licht sehr stark absorbieren, können alle Exponentialfunktionen gleich Null gesetzt werden und wir erhalten:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{J_0}{2p} (K_1 + K_2) \quad (92)$$

oder

$$x = \frac{J_0}{2p} (K_1 + K_2) t$$

oder

$$K_1 + K_2 = \frac{2p x}{J_0 t} \quad (93)$$

b) Für sehr schwache Absorption der beiden Komponenten erhalten wir auf übliche Weise

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = J_0(K_1 i_1 + K_2 i_2)(b-x) \quad (94)$$

oder nach Integrierung

$$J_0(K_1 i_1 + K_2 i_2) = \frac{\ln \frac{b}{b-x}}{t} \quad (95)$$

Auf dieselbe Weise können auch die Formeln für die anderen Grenzfälle abgeleitet werden. Wie zu ersehen, ist die Integrierung für den normalen Fall der mittleren Absorption der beiden Komponenten direkt undurchführbar. Man muß die Exponentialfunktionen in Reihen zerlegen und je nach Versuchsbedingungen sich auf das erste oder auf mehrere Glieder der Reihen beschränken.

Nehmen wir weiter den Fall an, daß, infolge besonderer innerer Struktur des Moleküls, die beiden Streifen der photochemischen Absorption miteinander photochemisch aufs engste verbunden sind, d. h. daß die photochemische Wirkung nur bei gleichzeitiger Einwirkung des von beiden Streifen absorbierten Lichtes eintritt.

Wirkt dagegen nur von einem Streifen absorbiertes Licht ein, so bleibt überhaupt jede photochemische Wirkung aus.

Nun fragt es sich, welchen Gesetzen ist der Reaktionsverlauf der in diesem Falle „gekoppelten“ Streifen unterworfen? Additionell können sie sich nicht verhalten. Es ist anzunehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional den von beiden Streifen absorbierten Lichtmengen sei, d. h. daß:

$$-\frac{Vd(b-x)}{dt} = K_1 A_1 K_2 A_2 \quad (96)$$

sei. Da

$$A_1 = J_1 S [1 - e^{-i_1 p(b-x)}] \quad \text{und} \quad A_2 = J_2 S [1 - e^{-i_2 p(b-x)}]$$

ist, so folgt daraus:

$$-\frac{Vd(b-x)}{dt} = K_1 K_2 J_1 J_2 S^2 [1 - e^{-i_1 p(b-x)}] [1 - e^{-i_2 p(b-x)}]. \quad (97)$$

Diese Gleichung gilt nur für die Teile, die sich nicht decken und wo keine Verteilung des absorbierten Lichtes stattfindet.

Betrachten wir die einzelnen Grenzfälle näher:

a) Die beiden Komponenten  $i_1$  und  $i_2$  besitzen eine sehr starke Absorption, dann wird

$$-\frac{Vd(b-x)}{dt} = K_1 K_2 J_1 J_2 S^2$$

sein.



Bezeichnen wir  $K_1 K_2 J_2 J_1$  durch  $K_0$ ;  $h$  sei die Höhe des Reaktionsgemisches; dann ist  $V = p S = p^2 h$  und  $S = p h$ .

Unsere Formel erhält dann folgende Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = K_0 h$$

oder

$$x = K_0 h t \tag{98}$$

oder

$$K_0 = \frac{x}{h t} \tag{99}$$

Diese Formel unterscheidet sich von den früher erhaltenen nur insofern, daß sie noch den Faktor  $h =$  Höhe der Reaktionsschicht enthält. Erfolgt die Bestimmung der Konzentration durch Abpipettierung bestimmter Volumina der Reaktionsflüssigkeit, so muß bei der Berechnung auch die dadurch erfolgte Höhenänderung in Betracht gezogen werden.

b) Im Falle der sehr schwachen Absorption der beiden Komponenten erhalten wir auf übliche Weise nach der Reihenentwicklung der Exponentialfunktionen:

$$- \frac{V d(b-x)}{dt} = K_1 K_2 J_1 J_2 i_1 i_2 p^2 S^2 (b-x)^2. \tag{100}$$

Bezeichnen wir  $K_1 K_2 J_1 J_2 i_2 i_1 = K_0^{-1}$ ; da  $p s = v$  ist, so erhalten wir

$$- \frac{d(b-x)}{(b-x)^2} = K_0^{-1} v dt.$$

oder nach Integrierung

$$K^{-1} = \frac{x}{v b (b-x)} : t \tag{101}$$

(weil bei  $t = 0$  auch  $x = 0$  ist).

Wir erhalten eine Gleichung, die der Gleichung zweiter Ordnung der gewöhnlichen Dunkelreaktion weitgehend ähnlich ist.

Für den mittleren Teil des allgemeinen Absorptionsstreifens, wo die beiden Streifen sich teilweise decken, muß bei der Aufstellung der Differentialformel für die Reaktionsgeschwindigkeit die Verteilungsformel benutzt werden. Für die beiden eben erläuterten Grenzfälle werden wir ähnliche Formeln erhalten. In anderen Fällen ist das Integrieren meist nicht durchzuführen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß im Falle der gekoppelten Streifen nicht die angenommene einfache Proportionalität, sondern eine kompliziertere, uns noch unbekannt Beziehung herrscht.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

## **Bemerkungen zum photochemischen Äquivalentgesetz vom Standpunkt der Bohr-Einsteinschen Auffassung der Lichtabsorption.**

Von

O. Stern und M. Volmer.

### **A. Einsteinsches Gesetz und lichtelektrische Erscheinungen.**

Im Jahre 1905 sprach Einstein<sup>1)</sup> die Ansicht aus, daß bei der lichtelektrischen Auslösung von Elektronen stets ein ganzes Quantum  $h \cdot \nu$  des auffallenden Lichtes absorbiert wird. Beim lichtelektrischen Effekt an Metallen geht die Energie  $h \cdot \nu$  in die Austrittsarbeit  $E$  und die kinetische Energie des Elektrons  $\frac{1}{2} m \cdot v^2$  über. Diese Beziehung ist bereits weitgehend experimentell bestätigt worden.<sup>2)</sup> Sie gilt in gleicher Weise für die Röntgenfrequenzen, bei welchen sie sich insofern vereinfacht, als die Austrittsarbeit gegenüber dem Gesamtenergiebetrag zu vernachlässigen ist, so daß gesetzt werden kann  $h \cdot \nu = \frac{1}{2} m v^2$ . Eine weitere Konsequenz der Einsteinschen Beziehung, nämlich die, daß die Zahl der ausgelösten Elektronen gleich der Zahl der absorbierten Quanten ist, konnte hingegen beim lichtelektrischen Effekt nicht bestätigt werden. Nach dieser Beziehung sollte die Zahl der ausgelösten Elektronen bei gleicher absorbierter Energie mit steigender Wellenlänge wachsen, während tatsächlich das Gegenteil gefunden wurde. Dies erklärt sich offenbar daraus, daß bei den Messungen nicht die Zahl der angeregten Elektronen, sondern die Zahl der aus dem Metall austretenden Elektronen gefunden wird und daß diese mit wachsender Austrittsgeschwindigkeit wesentlich größer wird.<sup>2)</sup> Eine strenge Prüfung dieser Beziehung wäre wohl am besten beim lichtelektrischen Effekt an gasförmigen oder gelösten Molekülen durchzuführen.

### **B. Ausdehnung auf photochemische Reaktionen.**

Die gleiche Beziehung hat Einstein später auf photochemische Prozesse ausgedehnt. Auch hier soll die Zahl der umgesetzten Molekeln gleich der Zahl der absorbierten Quanten sein, so daß, wenn die absorbierte Energie  $E$  ist, die Zahl der umgesetzten

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 17. 132. 1905.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Pohl und Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen. Vieweg.

Molekeln  $n$  sich ergibt aus der Beziehung  $n = \frac{E}{h \cdot \nu}$  (Photochemisches Äquivalentgesetz).<sup>1)</sup> Dieses Gesetz ist aber nicht im Einklang mit den bekannten photochemischen Reaktionen, sondern der Stoffumsatz ist bei diesen teils erheblich kleiner, teils sehr viel größer, als sich nach dem Einsteinschen Gesetz aus der absorbierten Lichtmenge berechnen ließ. Andererseits gab die Einsteinsche Auffassung zum ersten Mal eine Erklärung für das nach der klassischen Absorptionstheorie gänzlich unverständliche Wittwersche Gesetz, wonach die umgesetzte Stoffmenge gleich dem Produkt aus Intensität der absorbierten Strahlung und der Bestrahlungsdauer ist, welches speziell für die photographische Platte, bis zu außerordentlich geringen Lichtintensitäten herab, annähernd bestätigt gefunden wurde.

### C. Hilfsannahmen und Prüfung des Gesetzes auf Grund dieser Annahmen.

Die Diskrepanz mit der quantitativen Folgerung des Gesetzes rührt offenbar daher, daß man bei den photochemischen Reaktionen unterscheiden muß zwischen der primären Lichtreaktion und sekundären Reaktionen. Der primäre Lichtvorgang, für den das Einsteinsche Gesetz ausgesprochen ist, kommt dabei nie zur Beobachtung.

Es lag nahe und ist auch von verschiedenen Forschern angenommen worden, daß dieser primäre Vorgang stets in der Abspaltung eines Elektrons besteht. Diese Annahme konnte aber in keinem Fall bestätigt werden.

Dagegen hat sich die spätere Annahme, daß der primäre Vorgang in einer Spaltung der Moleküle in die freien Atome bestehe, in vielen Fällen bei der Deutung der Versuchsergebnisse bewährt. Warburg<sup>2)</sup> und später Nernst<sup>3)</sup> haben eine experimentelle Prüfung des Einsteinschen Gesetzes von diesem Gesichtspunkt aus in Angriff genommen. Die Untersuchung gasförmiger Systeme gab unter dieser Voraussetzung in vielen Fällen eine Übereinstimmung mit den Forderungen des Gesetzes. Als Beispiel sei die von Warburg untersuchte Zersetzung des Bromwasserstoffes angeführt. Als primäre Reaktion kommt dabei nach Warburg<sup>4)</sup> nur der Vorgang

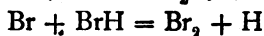
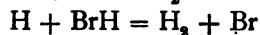
<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. **37**, 832. 1912; **38**, 881. 1912.

<sup>2)</sup> Sitzungsbericht der Preuß. Akad. der Wiss./Naturwissenschaften 1917. Heft 30.

<sup>3)</sup> Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Ztschr. Elektroch. **24**, 335. 1918.

<sup>4)</sup> l. c. 1916.

HBr = H + Br in Betracht. Eine Diskussion der möglichen sekundären Reaktionen:



ergibt, daß ausschließlich die Reaktionen  $H + BrH = Br + H_2$  und  $Br + Br = Br_2$  eintreten werden, woraus folgt, daß bei Aufspaltung einer HBr-Molekel ein  $Br_2$ - und ein  $H_2$ -Molekül entsteht. Ein Vergleich der gefundenen Brommenge mit der aus der absorbierten Lichtenergie nach dem Einsteinschen Gesetz berechneten, gab befriedigende Übereinstimmung. Ganz analog ist die Untersuchung der Photolyse des HJ vorgenommen worden und gab gleichfalls eine gute Übereinstimmung in allen drei untersuchten Spektralgebieten. Nernst<sup>1)</sup> wandte die gleiche Auffassung auf die Lichtreaktionen des  $Br_2$  an, wobei dem Bromdampf ein Akzeptor für Bromatome beigemischt wurde, so daß also mit jedem absorbierten Lichtquantum ein  $Br_2 = 2Br$  verschwinden muß. Auch hier wurde für den Fall, daß Hexahydrobenzol als Akzeptor benutzt wurde, befriedigende Übereinstimmung gefunden.

Im Anschluß an Warburg berechnete Nernst<sup>2)</sup> die Möglichkeit der Reaktion von Br- und Cl-Atomen mit molekularem Wasserstoff und fand, daß die Reaktion  $Br + H_2 = HBr + H$  nicht möglich ist, hingegen wohl die Reaktion  $Cl + H_2 = HCl + H$  und gab somit eine Erklärung für die bekannte Tatsache, daß das Wasserstoffbromgemisch im Licht nicht reagiert<sup>3)</sup> im Gegensatz zum Chlorknallgas.

Bei letzterem folgt auf die Lichtreaktion  $Cl_2 = 2Cl$  zunächst die Reaktion  $Cl + H_2 = HCl + H$ , ferner  $Cl_2 + H = HCl + Cl$ . Es geht also eine fortgesetzte Aufspaltung der  $H_2$ - und  $Cl_2$ -Moleküle durch die freien Atome vor sich, bis schließlich die Atome durch gelegentliche Vereinigung verschwinden. Durch Annahme dieser Kettenreaktion findet Nernst eine Erklärung für die Tatsache, daß das Chlorknallgas einen vieltausendmal stärkeren Umsatz erfährt, als der absorbierten Lichtmenge nach dem Einsteinschen Gesetz entsprechen würde.

<sup>1)</sup> l. c.

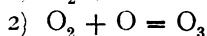
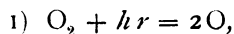
<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> L. Pusck, Ztschr. Elektroch. 24. 336. 1918.

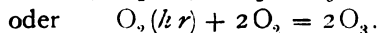
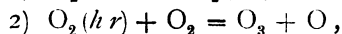
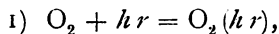
In anderen Fällen, wie bei der Ozonbildung durch Licht von  $\lambda = 253 \mu\mu$  und der Ammoniakzersetzung durch  $\lambda = 209 \mu\mu$ , ließen sich die Versuchsergebnisse nicht in Einklang mit dem Einsteinschen Gesetz bringen. Wie Warburg zeigt, treten die Ausnahmen dann ein, wenn das Energiequantum  $h \cdot r$  der wirksamen Strahlung nicht hinreicht zur Aufspaltung der Molekel in die Atome. Die erforderlichen Energiegrößen können aus gemessenen Wärmemönungen teils berechnet, teils annähernd geschätzt werden. In der folgenden Tabelle sind für einige Reaktionen die Dissoziationswärmen dem  $N$ -fachen Betrage des Energiequantums ( $N$  Avogadrosche Zahl) für die längsten angewandten Wellenlängen gegenübergestellt.

	$Q$	$N \cdot h \cdot r$
$\text{HBr} = \text{H} + \text{Br}$	89500	112300
$\text{HJ} = \text{H} + \text{J}$	64570	100000
$\text{Br}_2 = \text{Br} + \text{Br}$	46000	59400
$\text{O}_2 = \text{O} + \text{O}$	$> 136000$	112300
$\text{NH}_3 = \text{N} + 3\text{H}$	$> 154300$	135900

In den ersten drei Fällen, wo  $N \cdot h \cdot r > Q$  ist, die Aufspaltung mithin stattfinden kann, wurde Übereinstimmung erzielt, während in den beiden letzten Fällen keine Gültigkeit gefunden wurde. Zur Erklärung nimmt Warburg an, daß die Reaktion in diesen Fällen einen anderen Verlauf nehme, z. B. erfolgt die Ozonbildung statt:



in folgender Weise:



Warburg nimmt also an, daß die Molekel ein Energiequantum, welches nicht zur Aufspaltung ausreicht, aufnimmt und eine Zeitlang mit sich führt. Beim Zusammenstoß dieser energiereichen Molekel mit einer anderen kann dann die Reaktion erfolgen. Die Möglichkeit eines derartigen Vorgangs hat bereits Stark<sup>1)</sup> ausgesprochen und ihn als thermophotochemisch bezeichnet. So konnte Warburg die Versuchsergebnisse einigermaßen befriedigend deuten.

Die bisher erwähnten Arbeiten beziehen sich auf gasförmige Systeme. Neuerdings dehnt Warburg seine Untersuchungen auch

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

auf flüssige Systeme aus. Hier stellte sich nun aber heraus, daß auch in den Fällen, wo  $N \cdot h \cdot \nu > Q$  ist, also nach Obigem eine Bestätigung des Einsteinschen Gesetzes zu erwarten war, die Theorie sich als völlig unzureichend erwies. Stets wurde ein viel geringerer Umsatz gefunden, als die Rechnung erwarten ließ. Warburg untersuchte die Nitritbildung aus Nitrat in wäßriger Lösung durch ultraviolettes Licht, für die er als primären Vorgang die Reaktion  $\text{KNO}_3 = \text{KNO}_2 + \text{O}$  annimmt. Im günstigsten Falle für  $\lambda = 207 \mu\mu$  findet er nur den vierten Teil der berechneten Ausbeute, während bei längeren Wellen  $\lambda = 253 \mu\mu$  und  $282 \mu\mu$  entgegen den Forderungen des Gesetzes der Umsatz noch kleiner ist. Die Abweichung erklärt Warburg durch den Einfluß der Nachbarmolekeln, an die ein Teil des Quantums abgegeben wird, bevor der Zerfall eintritt.

#### D. Unhaltbarkeit der Annahme der Molekülspaltung.

Aber auch in anderen Fällen und zwar schon bei Gasreaktionen führt die Warburg-Nernstsche Auffassung der Molekülspaltung in die freien Atome zu Widersprüchen. So geht z. B. die Chlorknallgasreaktion schon bei Belichtung mit so langen Wellen vor sich, daß das Energiequantum  $h \cdot \nu$  wesentlich kleiner ist, als die molekulare Dissoziationsarbeit. Die Dissoziationswärme des Chlors ist nach Nernst<sup>1)</sup> 106000 Kalorien. Die Chlorknallgasreaktion dürfte demnach erst unterhalb einer Wellenlänge von  $\lambda = 265 \mu\mu$  ( $N \cdot h \cdot \nu = 106000$  Kalorien) vor sich gehen. Statt dessen geht sie schon im violetten Absorptionsgebiet des Chlors bei etwa  $400 \mu\mu$  vor sich. Nimmt man an, daß der Wert von 106000 Kalorien zu hoch ist, so kann doch als sicher gelten, daß die Dissoziationswärme des Chlors erheblich größer<sup>2)</sup> als der entsprechende Wert  $N \cdot h \cdot \nu = 70700$  Kalorien ist.

Gegen die Annahme der Bildung freier O-Atome bei ultravioletter Bestrahlung von  $\text{O}_2$  sprechen noch unveröffentlichte Versuche, die Herr Dr. Max Wolf uns freundlichst mitteilte. Bei der Bestrahlung eines Wasserstoff-Sauerstoffgemisches mit großem Wasserstoffüberschuß entsteht im Quarzultraviolett, also in einem Licht, welches wesentlich nur von Sauerstoff absorbiert wird,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Diese Tatsache ist bei Annahme der Reaktion freier O-Atome unverständlich und nur so zu erklären, daß der Sauerstoff als Molekül in Reaktion getreten ist.

<sup>1)</sup> l. c.

Ein direkter Nachweis dafür, daß selbst dann, wenn ein Molekül ein Energiequantum absorbiert, das größer als die Dissoziationsarbeit ist, keine Spaltung in die Atome eintritt, ließ sich beim Jod erbringen. Die Dissoziationswärme des Jods beträgt 36000 Kalorien. Das Jodmolekül müßte also nach der bisherigen Auffassung durch Licht von der Wellenlänge 800  $\mu\mu$  in Atome gespalten werden. Statt dessen vermag das Jodmolekül z. B. Licht von der Wellenlänge 456  $\mu\mu$  aufzunehmen und wieder zu emittieren, ohne daß dabei eine Spaltung in Atome erfolgt, wie man aus der sehr kleinen Abklingungszeit der Fluoreszenz des Joddampfes schließen kann.<sup>1)</sup>

Analog liegen die Verhältnisse bei fluoreszierendem Schwefel- und Selendampf, sowie bei der großen Zahl der im Sichtbaren und Ultravioletten fluoreszierenden organischen Dämpfe und Lösungen. Durchweg vermögen die Moleküle, ohne Spaltung zu erleiden, Energiequanten vom vielfachem Betrage der Spaltungsarbeit aufzunehmen und wieder abzugeben.

Aus alledem geht hervor, daß die Hypothese, die Molekülspaltung als primären Lichtvorgang zu betrachten, unhaltbar ist.

### E. Bohrsche Zustände als Primärprodukte.

Es ist klar, daß man auf Grund rein photochemischer Erfahrung schwerlich jemals etwas über die primäre Lichtreaktion wird aussagen können. Glücklicherweise haben wir jetzt seit den grundlegenden Arbeiten von Niels Bohr<sup>2)</sup> einen Einblick in das Wesen der Lichtabsorption bekommen. Die Absorption besteht nach Bohr darin, daß ein Atom oder Molekül durch Aufnahme eines Lichtquantums  $h \cdot \nu$  in einen neuen Quantenzustand übergeht. Diese Hypothese hat sich derartig fruchtbar erwiesen und ist in vielen Fällen so überzeugend bestätigt worden, daß an ihrer Richtigkeit nicht gezweifelt werden kann.

Für unseren Fall besonders wichtig ist die Bestätigung durch die Experimentalarbeiten über die Wirkung stoßender Elektronen auf Gasmoleküle.<sup>3)</sup> In diesen Arbeiten ist bis zur Handgreiflichkeit gezeigt, daß die Energieaufnahme und -abgabe stets in Quanten erfolgt. Das stoßende Elektron gibt nur das dem Molekül zusagende

<sup>1)</sup> Stern und Volmer, Phys. Ztschr. 20. 183. 1919.

<sup>2)</sup> Bohr, Phil. Mag. (6) 26. 1913 (s. z. B. die Referate von Reiche und Epstein im Planckheft der Naturwissenschaften 1918).

<sup>3)</sup> Vgl. die zusammenfassende Arbeit von Frank und Hertz, Phys. Ztschr. 20. 132. 1919.

Quantum an Energie ab und behält den Rest. Allerdings kann jedes Molekül verschiedene Quanten aufnehmen, deren Betrag genau mit den Frequenzen des Absorptionsspektrums übereinstimmt. Am einfachsten liegen die Verhältnisse beim Wasserstoffatom, das aus einem positiven Kern und einem darum rotierenden Elektron besteht. Nach Bohr kann diese Rotation nicht in Kreisen von beliebigem Radius stattfinden, sondern nur in ganz bestimmten diskreten Kreisbahnen, deren Dimensionen durch die Quantentheorie gegeben werden. Die Moleküle können von stoßenden Elektronen nur solche Energiebeträge aufnehmen, welche hinreichen, um das Atom aus dem Nullzustand in einen der anderen Quantenzustände zu bringen. Ebenso kann das Atom im Nullzustand nur Licht von solcher Wellenlänge absorbieren, für welche das Energiequantum  $h \cdot \nu$  gleich der Energiedifferenz zwischen dem Nullzustand und einem dieser Zustände ist. Bereits beim Wasserstoff können die Bahnen auch Ellipsen sein. Bei anderen Molekülen sind sie im allgemeinen viel komplizierter gestaltet. Unter allen Umständen aber gibt es immer nur ganz bestimmte und diskrete Bahnen, so daß die Energieaufnahme und -abgabe immer nur in diskreten Energiebeträgen erfolgen kann, die der Energiedifferenz zwischen zwei solchen Bahnen entsprechen. Die der Ionisierungsarbeit entsprechende Frequenz ist die ultraviolette Absorptionsgrenze des betreffenden Stoffes. Als besonders wichtig für das Folgende ist noch zu erwähnen, daß die ein Energiequantum tragenden Moleküle dieses nach kurzer Zeit (etwa  $10^{-8}$  sec.) durch Ausstrahlung von selbst wieder abgeben, falls sie es nicht schon vorher durch Zusammenstoß mit einem anderen Molekül verloren haben.<sup>1)</sup>

Man könnte erwarten, daß die Moleküle Energiequanten aus der Strahlung oder von stoßenden Elektronen aufzunehmen imstande wären, die der Dissoziationsarbeit entsprechen. Bei Wasserstoffmolekülen wäre demnach Energieabgabe bei stoßenden Elektronen zu erwarten, welche ein Feld von 4,83 Volt durchlaufen haben. Auffallender Weise werden aber Quanten dieser Größe nicht aufgenommen. Ebenso könnte man erwarten, daß Wasserstoff eine Absorptionslinie bei  $\lambda = 283 \mu\mu$  besäße. Auch dieses ist entsprechend der weitgehenden Analogie zwischen optischer Absorption und quantenmäßiger Energieabgabe durch Elektronen nicht der Fall. Offenbar kann also das zur Dissoziation nötige Energie-

<sup>1)</sup> Stern und Volmer, l. c.



quantum nicht direkt von stoßenden Elektronen oder aus der Strahlung aufgenommen werden, was übrigens bei näherem Eingehen auf das elektronentheoretische Modell durchaus verständlich ist.<sup>1)</sup> Ähnlich wie beim Wasserstoff scheinen die Verhältnisse bei den Gasen NO, CO, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> zu liegen.

Es ist nun klar, daß die bei der Lichtabsorption entstehenden Bohrschen Zustände direkt als die primären Lichtreaktionsprodukte anzusprechen sind<sup>2)</sup>, deren Reaktionen die beobachteten stofflichen Änderungen bei den bekannten photochemischen Reaktionen ergeben. Diese Auffassung läßt auch den Zusammenhang erkennen, der zwischen der photochemischen Empfindlichkeit und der lichtelektrischen Leitfähigkeit<sup>3)</sup> der gleichen Substanzen in festem Zustand besteht. Das Zustandekommen der letzteren kann man sich etwa so vorstellen, daß bei dem Übergang der Elektronen in einen größeren Ring bei festen Körpern die Elektronen bereits in das Feld des Nachbaratoms kommen und unter dem Einfluß der angelegten Potentialdifferenz hinüber zu wandern vermögen.

#### F. Anwendung der neuen Auffassung.

Es sollen im folgenden einige photochemische Reaktionen, vor allem die wertvollen Warburgschen Arbeiten, vom Standpunkt der Annahme Bohrscher Zustände als primärer Lichtprodukte diskutiert werden. Dabei führen wir allgemein als Bezeichnung dieser Zustände ein *b* als Index zum chemischen Symbol hinzu. Nötigenfalls können dem *b* die Zahlen 0 bis *n* angehängt werden, zur Kennzeichnung der verschiedenen Bohrschen Zustände.



Es kommt also, genau wie bei der früheren Theorie, das experimentell gefundene Ergebnis heraus, daß pro absorbiertem Energiequantum zwei HBr-Moleküle gespalten werden. Nach unseren Anschauungen wird man dieses Resultat aber nur unter gewissen Bedingungen erhalten.

Damit der obige Vorgang eintreten kann (nicht muß!), muß

<sup>1)</sup> Bem. b. L. d. Korr.: Inzwischen ist das Verhalten des Wasserstoffs gegenüber stoßenden Elektronen weiter geklärt worden; vgl. dazu J. Frank, P. Knipping und Thea Krüger: Verh. d. D. Phys. Ges. **21**. 728. 1919.

<sup>2)</sup> Stern und Volmer, l. c.

<sup>3)</sup> Volmer, Ztschr. f. Elektroch. **21**. 113. 1915.

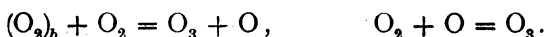
innerhalb der Lebensdauer (s. o.) der  $(\text{HBr})_b$  Moleküle ein Zusammenstoß mit einem zweiten  $\text{Br}$ -Molekül erfolgen. Es ist also zu erwarten, daß bei Verdünnung oder bei Zusatz eines indifferenten Gases der Umsatz allmählich abnimmt. Die Kenntnis der Energieabgabe bei Zusammenstößen, die sich z. B. durch quantitative Untersuchungen des Fluoreszenzspektrums feststellen läßt, würde eine strenge Berechnung des Einflusses erlauben. Zurzeit kann nur qualitativ ausgesagt werden, daß die Abnahme um so stärker sein wird, je elektronegativer das Gas ist. Bei Edelgasen und  $\text{H}_2$ , deren Moleküle bei jedem Stoß nur eine kleine Energiemenge aufnehmen können, kann eine größere Zahl von Stößen erfolgen, bevor die  $(\text{HBr})_b$  Molekel ihre Energie so weit verloren hat, daß die Reaktion nicht mehr eintritt. Voraussetzung dafür, daß das absorbierte Quantum  $h \cdot \nu$  in kleineren Teilbeträgen abgegeben werden kann, ist natürlich, daß das Molekül, welches das Quantum trägt, noch mehrere Quantenzustände von kleinerer Energie annehmen kann. Diese Voraussetzung ist bei den Halogenwasserstoffmolekülen sicher erfüllt, wie ihr kompliziertes Spektrum beweist.<sup>1)</sup> Ferner wird der Einfluß der indifferenten Gase bei ein und demselben Prozeß um so geringer sein, je kurzwelliger das angewandte Licht ist, weil die Zahl der Zusammenstöße größer sein darf, bis das größere Quantum aufgeteilt ist. Die Theorie läßt also im Fall von Beimischung fremder Gase eine Abnahme des Umsatzes mit steigender Wellenlänge erwarten. Da mit der Möglichkeit reaktionsloser Zusammenstöße auch bei bloßer Anwesenheit reaktionsfähiger Gase gerechnet werden muß, so ist nach Obigem allgemein mit einer Abnahme des Umsatzes mit steigender Wellenlänge zu rechnen, wenn das Quantum nahe an der Grenze des Ausreichens ist. Die Möglichkeit reaktionsloser Zusammenstöße geht aus einem wichtigen Befunde von Le Blanc<sup>2)</sup> und Andrich bei der Bromierung des Toluols hervor. Die Lichtreaktion geht vor sich, wenn das Licht von der freien Brommolekel absorbiert wird, aber nicht, wenn das Licht von dem solvatisierten Brom absorbiert wird. Offenbar befinden sich in dieser Additionsverbindung die Moleküle nicht in der richtigen Lage zueinander. Es ist leicht einzusehen und wird unten weiter ausgeführt, daß angelagerte Moleküle sich ebenso verhalten, wie stoßende. Die Zersetzung des  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  wurde von Warburg im Gemisch mit Wasserstoff vorgenommen. Da dieses

<sup>1)</sup> A. Coehn und K. Stuckardt, Ztschr. phys. Ch. 91. 722. 1916.

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 15. 148. 1915.

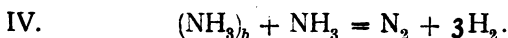
Gas nur eine geringe Elektronenaffinität besitzt, so kann eine Reihe von Zusammenstößen stattfinden, ohne erhebliche Energieabgabe. Außerdem besitzt besonders im zweiten Fall das absorbierte Quantum mehr als das eineinhalbfache der notwendigen Größe, daher kann ein Einfluß des Wasserstoffs erst erwartet werden, wenn seine Konzentration groß gegenüber der des HJ oder HBr ist.

II. Bei der Ozonbildung ist Sauerstoff im Überschuß vorhanden. Dieses stark elektronegative Gas sollte beträchtlichen Einfluß ausüben. Tatsächlich findet Warburg starke Abweichung bei längeren Wellen. Die Reaktion könnte nach unserer Auffassung folgendermaßen verlaufen:



Der erste Vorgang bedarf einer geringeren Energiezufuhr als die Dissoziation des Sauerstoffs in die Atome. Bei welcher maximalen Wellenlänge er noch möglich ist, kann wegen unserer Unkenntnis der Dissoziationswärme des Sauerstoffs nicht berechnet werden.

III. Die Zersetzung des  $O_3$  kann in analoger Weise formuliert werden. Ohne auf Einzelheiten dieser noch nicht völlig geklärten Reaktion einzugehen, sei bemerkt, daß die von Warburg gefundene, bisher noch unerklärte Tatsache, daß die Zersetzung des Ozons bei gleicher Konzentration im Gemisch mit Sauerstoff, Stickstoff und Helium in dieser Reihenfolge mit wachsender Geschwindigkeit vor sich geht, nach unserer Auffassung zu erwarten ist, da die Elektronenaffinität der drei Gase in der gleichen Reihenfolge abnimmt.



Bei dieser Reaktion, die Warburg in ähnlicher Weise formuliert, war der gefundene Umsatz wesentlich kleiner als der vom Äquivalentgesetz geforderte. Eine bestimmte Erklärung läßt sich nicht geben. Man kann mit Warburg annehmen, daß eine größere Zahl von Zusammenstößen reaktionslos bleibt.

V. Welcher Vorgang sich beim Übergang des  $(KNO_3)_b$  in  $KNO_2$  in wäßriger Lösung abspielt, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden.

Die Reaktion scheint uns für entscheidende Versuche wenig geeignet, weil zweifellos der Vorgang nicht in der von Warburg angenommenen, einfachen Weise verläuft. Dies beweist auch der starke Einfluß von Säuren und Alkalizusätzen. Denn in stark verdünnter Lösung, wenn also vollständige Dissoziation eingetreten ist, ist in bezug auf den absorbierenden Bestandteil, nämlich  $NO_3'$

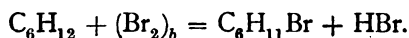
kein Unterschied zwischen saurer und alkalischer Lösung vorhanden. Es wäre bei Annahme des einfachen Vorgangs



in beiden Fällen dasselbe Resultat zu erwarten.

Nach unserer Auffassung ist als wahrscheinlich anzunehmen, daß das Wasser bei der Reaktion der  $(\text{NO}_3)_b'$ -Molekeln beteiligt ist. Näheres läßt sich ohne weitere experimentelle Unterlagen nicht aussagen.

VI. Über den Mechanismus des von W. Nernst und L. Pusch untersuchten Beispiels<sup>1)</sup> kann auch nichts Bestimmtes ausgesagt werden, da die entstehenden Endprodukte unbekannt sind. Immerhin ist vom chemischen Standpunkt nicht ohne weiteres einzusehen, wie  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  als Akzeptor für Bromatome wirken kann. Nach unserer Auffassung wäre die nächstliegende Annahme folgende:

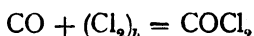


Tatsächlich dürfte das Verhalten des Chlors gegenüber dem Hexahydrobenzol<sup>2)</sup> im Licht darauf hindeuten, daß  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$  u.  $\text{HBr}$  die ersten Reaktionsprodukte sind.

Die Lichtreaktionen der Halogene mit Hexan, Benzol, Toluol gehen nach unserer Auffassung alle in analoger Weise vor sich:



Ebenso findet die Phosgenbildung gemäß der Formel



ihre Erklärung.

In all diesen Fällen stößt die Atomauffassung auf Schwierigkeiten. Übrigens ist der Verlauf der Halogenreaktion mit den genannten organischen Körpern meist durch Neben- und Folgereaktionen<sup>3)</sup> kompliziert, weshalb hier eine Bestätigung des Äquivalentgesetzes im allgemeinen nicht zu erwarten ist. Tatsächlich ist aus der Arbeit von Nernst und Pusch zu entnehmen, daß die unter sonst gleichen Bedingungen verbrauchte Brommenge mit Zusatz verschiedener Akzeptoren erheblich variiert.

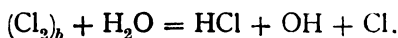
VII. Die Chlorknallgasreaktion bietet der Erklärung vorläufig noch Schwierigkeiten. Die Nernstsche Kettenreaktion ist so überzeugend und vermag den zahlreichen, beim Chlorknallgas gefundenen Tatsachen so gut gerecht zu werden, daß man sie ohne zwingende

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Vgl. Beilstein.

<sup>3)</sup> Le Blanc u. Andrich, l. c.

Gründe nicht aufgeben darf. Es besteht dann die Aufgabe darin, die erste Entstehung der Atome zu interpretieren. Auch nach der neuen Auffassung läßt das System  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$  keine Möglichkeit erkennen. Es ist vielleicht anzunehmen, daß Feuchtigkeitsspuren notwendig sind, wie dies durch die Arbeiten von Baker<sup>1)</sup> und Mellor u. Russel<sup>2)</sup> nachgewiesen wurde. Die Reaktion könnte unter allem Vorbehalt so formuliert werden:



Die freien OH-Gruppen sind Akzeptoren für Wasserstoffatome und würden durch Wegfangen solcher, der Kettenreaktion ein Ende setzen. Bei Abwesenheit sonstiger Akzeptoren also z. B. bei weitgehend  $\text{O}_2$ -freiem Chlorknallgas müßte nach dieser Auffassung, wie man leicht einsieht, die Reaktionsgeschwindigkeit in weiten Grenzen unabhängig von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration sein. Tatsächlich ist von Bodenstein und Dux<sup>3)</sup> eine solche Unabhängigkeit gefunden worden. Bodenstein zieht aus diesem Ergebnis den, wie man sieht, gewagten Schluß, daß  $\text{H}_2\text{O}$  keine Rolle bei der Reaktion spielt. In Aussicht genommene Versuche mit  $\text{O}_3$ -haltigem Chlorknallgas werden weiteren Aufschluß geben.

#### G. Einiges über das Verhalten der $\delta$ -Molekeln.

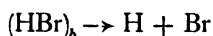
Die angeführten Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die neue Auffassung im Gegensatz zu den früheren nirgends im Widerspruch mit den experimentellen Befunden ist. Ihr besonderer Vorteil liegt darin, daß sie von Annahmen, die durch die neueren physikalischen Arbeiten gut begründet sind, ausgeht. Von dieser Seite her sind wohl zunächst die wichtigsten Fortschritte zu erwarten. Zurzeit kann man sich über die Energieabgabe der Bohrschen Moleküle etwa folgende Vorstellung machen. Die Moleküle der in der Photochemie vorkommenden Stoffe besitzen eine große Anzahl nahe benachbarter  $\delta$ -Zustände, wie aus den außerordentlich linienreichen Bandenspektren hervorgeht. Sie können also innerhalb bestimmter Grenzen, eine fast ununterbrochene Reihe von Energiebeträgen abgeben. Über die Größe dieser Beträge im einzelnen wissen wir zurzeit nichts Bestimmtes. Jedenfalls hängt sie in erster Linie von der Natur des zweiten Moleküls ab und wächst erfahrungsgemäß mit dessen Elektronenaffinität. Dabei werden die

<sup>1)</sup> Chem. Soc. **81**. 1291. 1902.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. **81**. 1279. 1902.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. **85**. 297. 1913.

Moleküle auch in die rein thermischen, d. h. optisch nicht bemerkbaren Quantenzustände gelangen. Die der optischen Grenze, nämlich der Ionisation entsprechende Grenze der thermischen Zustände, nämlich die Dissoziation in Atome, kann dabei auch vorkommen. Bei ausgesprochen heteropolarer Bindung sind solche Übergänge wohl am häufigsten zu erwarten. So wäre es z. B. denkbar, daß die Reaktion



bei Zusammenstoßen eintritt.

Angelagerte Moleküle üben einen ähnlichen Einfluß aus, wie stoßende. Es sei hier daran erinnert, daß die Fluoreszenzfähigkeit von Stoffen verschwindet in Lösungsmitteln, mit welchen sie Solvate bilden. So fluoresziert z. B. das Chinazarin in einem indifferenten Lösungsmittel, dem Hexan, genau wie im Dampfzustand. Dagegen zeigt die alkoholische Lösung keine Fluoreszenz.

Bei mehratomigen Molekülen können, wie bereits von Frank und Herz<sup>1)</sup> angenommen wird, die Quantenbahnen durch die Nachbaratome desselben Moleküls in ähnlicher Weise beeinflusst werden, wie durch stoßende fremde Atome.

Die vorstehend dargelegte Theorie hat ihre Vorläufer in den von Luther<sup>2)</sup>, Stark<sup>3)</sup> u. a. vertretenen Annahmen über die primäre Veränderung der absorbierenden Molekeln, die z. B. als „Aktivieren, partielle Elektronenabspaltung, Elektronenlockerung“ bezeichnet wurde. Sie unterscheidet sich wesentlich von ihnen dadurch, daß an Stelle der unbestimmten Begriffe genau definierte Molekelzustände treten, deren Eigenschaften, wie Lebensdauer<sup>4)</sup>, Energieinhalt, Verhalten beim Zusammenstoßen, Absorptionsspektrum teils bekannt, teils der Bestimmung zugänglich sind.

Deshalb gestattet die neue Theorie eine ebenso strenge experimentelle Prüfung wie die Dissoziationstheorie und dürfte dazu beitragen, die quantitativen Beziehungen in der Photochemie aufzufinden.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Elektrochemie **14**, 452. 1908.

<sup>3)</sup> Z. B. Stark, Die elementare Strahlung, S. 102, 195, 213. Hirzel, Leipzig 1911.

<sup>4)</sup> Bem. b. L. d. K.: In exakterer Weise, als es bisher möglich war, ist diese Zeit inzwischen von W. Wien gemessen worden. Ann. Phys. **60**, 597 ff. 1920.

Frankfurt a. M. — Berlin, Oktober 1919.

(Eingegangen am 12. November 1919.)

### Bücherbesprechungen.

**Julius Obermiller**, Der Kreislauf der Energien in Natur, Leben und Technik. (Naturw. Vorträge Nr. 3.) 1919. J. A. Barth, Leipzig. Kart. M. 3.60.

Die Vorträge sollen vom Standpunkt des Chemikers aus die Beziehungen vor Augen führen, welche zwischen der großen Energiequelle, der Sonne, und unserem eigenen Leben und Wirken bestehen. Der Verf. war dabei bestrebt zu zeigen, wie sehr diese Beziehungen in die verschiedensten Gebiete von Wissenschaft, Industrie, Landwirtschaft usw. eingreifen. Den Hauptanteil der Darlegung bilden dementsprechend Ausführungen über die Assimilations- und Dissimilationsvorgänge und deren biologische, technische und wissenschaftliche Bedeutung.

**O. Wiener**, Physik und Kulturentwicklung. 1919. B. G. Teubner, Leipzig u. Berlin. M. 4.40.

Der Verf. gibt in dieser Sammlung von Vorträgen eine einheitliche Darstellung der Grundlagen unseres Kulturlebens, soweit es mit der Physik im Zusammenhang steht, indem er die wissenschaftlichen Instrumente als Hilfsmittel zur Erweiterung unserer Sinne, Werkzeuge und Maschinen als Ausdehnungen unserer Gliedmaßen, und die Wissenschaften als die Erweiterung der geistigen Tätigkeit betrachtet und charakterisiert. In geistvoller Weise werden nicht nur die engeren physikalischen Grundlagen unserer Kultur unter anregenden Ausblicken auf bedeutungsvolle Entwicklungsmöglichkeiten geschildert, sondern auch dem Naturwissenschaftler leider oft fern liegende Dinge behandelt, wie „Ingenieurbauten und ihre Schönheit“, „Die Vergeistigung der Arbeit durch die Technik“, „Die veredelnde Entwicklung als Ziel der Menschheit“.

**Hermann Th. Simon**, Leben und Wissenschaft, Wissenschaft und Leben. 1918. S. Hirzel, Leipzig.

Der Inhalt der ausgezeichneten Rektoratsrede des allzu früh dahingegangenen verdienten Forschers und vortrefflichen Menschen kann auf keine Weise besser gekennzeichnet werden, als durch Simons eigene Worte: „Es kam mir darauf an, einmal für jeden überzeugend den Beweis zu führen, daß Leben und Wissenschaft nicht ohne einander denkbar sind und nicht ohne gegenseitige Unterstützung gedeihen können . . . Denn aus jener Erkenntnis die Folgerungen zu ziehen, wird nach diesem Kriege eine der wichtigsten Aufgaben sein, wenn wir daran gehen müssen, die Verluste an Kulturwerten zu ersetzen, die wir erlitten haben.“

Karl Schaum.

**ZEITSCHRIFT**

für

**wissenschaftliche Photographie**  
**Photophysik und Photochemie**

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

**H. Kayser**

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

**K. Schaum**

o. ö. Professor an der Universität Gießen



1920

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

*Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 30.—.  
Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20,  
nach dem Auslande in der Währung des betr. Landes.*

Ausgegeben im Juni 1920.





## Inhaltsverzeichnis.

---

Originalarbeiten.		Seite
Ferdinand Dhein, Das Bogenspektrum des Kobalt nach internationalen Normalen. Mit 3 Figuren im Text . . . . .		289
Photochemische Studien. X.		
J. Plotnikow, Die mathematische Theorie der photochemischen Kinetik. (Schluß) . . . . .		335

---

Titel, Inhaltsverzeichnis, Namen- und Sachregister des XIX. Bandes

---

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

**Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Ludwigstraße 19.**

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

**Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.**

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XIX. Band.

1920.

Heft 11 u. 12.

## Das Bogenspektrum des Kobalt nach internationalen Normalen.

Von

Ferdinand Dhein.

Mit 3 Figuren im Text.

### I. Einleitung.

Die Spektroskopie, anfangs als Hilfswissenschaft der Chemie für analytische Zwecke gedacht, bekam vor einigen Jahrzehnten tieferen Inhalt, als man sich die Frage stellte, ob nicht die Lage der Spektrallinien einen Rückschluß auf Struktur und Kräfteinhalt der sie emittierenden Stoffteilchen, der Atome, gestatte. Es mußten dann in der Lagerung der Linien Gesetzmäßigkeiten auftreten, die auch tatsächlich für eine Reihe von Linienspektren aufgedeckt wurden. Solche Gesetze wurden bisher empirisch, von den vorliegenden Werten der Linien ausgehend, gefunden; heute hat man auch den umgekehrten Weg betreten. Von bestimmten Vorstellungen über den Bau der Atome ausgehend, hat Bohr ein Atommodell aufgestellt, von dem er berechnet hat, welche Spektrallinien es emittieren kann. Vor allem bei Wasserstoff zeigt sich eine überraschend genaue Übereinstimmung mit den spektroskopisch gefundenen Werten, bis auf Tausendstel einer A.-E. An die Spektroskopie tritt damit die Aufgabe, den wahren Wert der Wellenlängen mit dieser Genauigkeit sicher zu bestimmen.

Vorliegende Arbeit behandelt das Linienspektrum des Kobalt, und wurde auf Anregung von Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser im Physikalischen Institut der Bonner Universität ausgeführt. Die photographische Aufnahme des ganzen Gitterspektrums war bereits erledigt, als ich durch den Kriegsausbruch die Arbeit unterbrechen mußte, um sie erst jetzt beenden zu können. Frühere Arbeiten über Kobalt finden sich in Kaysers Handbuch der Spektroskopie<sup>1)</sup> und in einer Arbeit von Krebs<sup>2)</sup>, in der ebenfalls das Kobaltspektrum behandelt ist. Auf diese Arbeit werde ich noch eingehender zurückkommen.

## II. Eigene Untersuchungen.

Das Bogenspektrum des Kobalt wurde an einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 6,34 m Krümmungsradius, mit 20000 Furchen pro inch (2,54 cm) aufgenommen. Die Aufstellung des Gitters ist die von Abney zuerst angegebene, und von Konen<sup>3)</sup> ausführlich beschrieben. Die Justierung geschah in der am hiesigen Institut üblichen Weise und wurde bei jeder neuen Stellung des Spaltes mit aller Sorgfalt durchgeführt.

Das zu verdampfende Kobalt war von E. Merk, Darmstadt, Cobaltum purissimum, körnig. Es wurde auf Kohle gebrannt; der Kohlestift wurde so weit ausgebohrt, daß annähernd genügend Kobalt für die erforderliche Belichtungszeit aufgefüllt werden konnte. Wenn das Spektrum an Intensität nachließ, mußte natürlich während der Belichtung Metall nachgefüllt werden. Dies vermied Stütting<sup>4)</sup> und Krebs, indem sie Würfel weniger reinen Kobalts direkt als Pole benutzten. Dies Verfahren wandte ich auch an in der Gegend der störenden Kohle- und Cyanbanden mit kräftigen Stücken des körnigen Präparates. Trotzdem ich nun reinstes Kobalt auf dem Etikett als nickelfrei bezeichnet, benutzte, erhielt ich doch die gleichen Verunreinigungen und bei jedem Element fast die gleiche Anzahl Linien wie Krebs, die weniger reines Kobalt benutzte. Nickel war bei mir derart intensiv, daß die meisten Linien in Selbstumkehr erschienen.

Krebs hat vor allem deshalb Kobaltwürfel genommen, um bei deren Verwendung als Pole die Belichtungszeit abzukürzen. Immerhin hat Krebs bis zu sieben Stunden belichtet, während die längste Belichtungszeit bei mir knapp vier Stunden beträgt. Doch hat Krebs nicht mehr Linien erhalten als ich. Zur Aufnahme wurden Schleußnerplatten benutzt. Ihre Empfindlichkeit im kurzwelligen Teil ist gut. Oberhalb 5000 A.-E. wurden sie nach folgendem Rezept sensibilisiert:

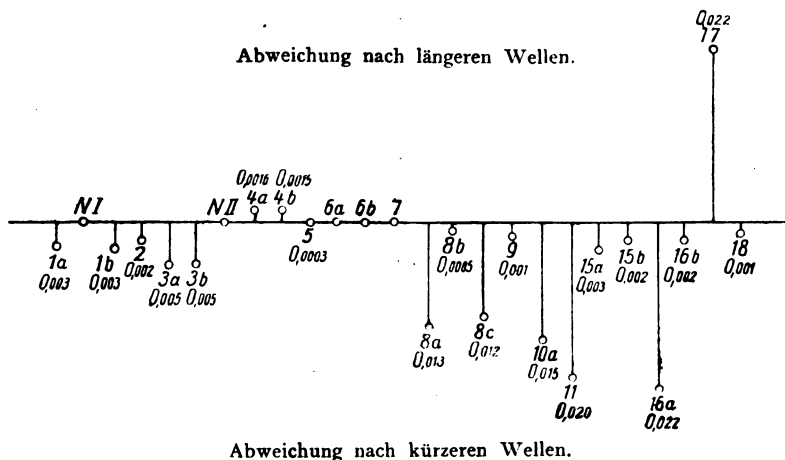
- |   |         |
|---|---------|
| 1. Destilliertes Wasser . . . . .           | 125 ccm |
| 2. Alkohol . . . . .                        | 90—95 „ |
| 3. Pinaverdöl (1:2000 in Alkohol) . . . . . | 2,1 „   |
| 4. Dicyanin (1:1000 in Alkohol) . . . . .   | 3,0 „   |
| 5. Pinacyanol (1:1000 in Alkohol) . . . . . | 2,7 „   |
| 6. Homokol (1:1000 in Alkohol) . . . . .    | 2,1 „   |
| 7. NH <sub>3</sub> . . . . .                | 10,0 „  |

Die Platten wurden zunächst in Wasser aufgeweicht. Ihre Empfindlichkeit für lange Wellen war nach dem Bade gut. Sie mußten allerdings schnell verbraucht werden, da schon nach einigen Tagen diese Empfindlichkeit wesentlich nachließ. Von  $\lambda$  2500 bis 5400 A.-E. wurde in II. Ordnung photographiert. Die Dispersion des Gitters ist so groß, daß in II. Ordnung auf 1 mm eine A.-E. entfällt. Von 5000—7500 wurde in I. Ordnung aufgenommen. Störende überlagernde Ordnungen wurden durch geeignete Filter unschädlich gemacht. Bis  $\lambda$  3200 genügte die zwischen Spalt und Lichtquelle stehende Glaslinse; von hier ab aufwärts wurde noch ein parallelwandiges Glasgefäß mit einer Kaliumbichromatlösung in den Strahlengang gestellt. Die Konzentration der Lösung richtet sich nach der Wellenlänge, die absorbiert werden soll. Wie sich beim Ausmessen herausstellte, waren trotzdem in der Gegend von 4000—5000 II. Ordnung viele Linien III. Ordnung, also von 2600 bis 3300, durchgekommen. — Auf gleichmäßige Versuchsbedingungen bei allen Aufnahmen wurde sorgfältig geachtet. Die auf dem Kongreß der internationalen Union für Sonnenforschung in Bonn 1913 getroffenen Vereinbarungen wurden innegehalten. Als Lichtquelle benutzte ich eine Bogenlampe, die von einer Akkumulatorenbatterie gespeist wurde. Die Stromstärke betrug 4—6 Amp., die Spannung 150 Volt. Die Eisenelektroden des Vergleichsspektrums hatten einen Durchmesser von 5—7 mm, die Kohlestäbe 10 bzw. 15 mm; letztere wurde auf 5—7 mm ausgebohrt, so daß also die Dicke der aufgefüllten Kobaltschicht diesen Durchmesser hatte. Die Bogenlampe wurde mit der Hand reguliert. An einigen starken und charakteristischen Kobaltlinien wurde das Spektrum während der Aufnahme dauernd beobachtet und für gleichmäßige Intensität gesorgt. Das Bild des Bogens wurde durch eine Glaslinse — Quarz im ultravioletten Teil — auf den Spalt entworfen, die glühenden Pole durch aufgeklebte Papierstreifen sorgfältig abgeblendet, so daß nur Licht aus dem mittleren Teil des Bogens entnommen wurde. Das Vergleichsspektrum, Eisen, wurde jedesmal zu Beginn der Aufnahme auf die Platte geworfen, die zunächst durch einen Schieber halb abgeblendet war. Dann wurde der Schieber äußerst sorgfältig herausgezogen und noch kurze Zeit die ganze Platte mit Eisen beleuchtet. So erhielt ich auf der oberen Hälfte der Platten ein ziemlich starkes Eisenspektrum, das sich nach unten in ganz feine Linien fortsetzt. Diese dünnen Fortsätze wurden beim Ausmessen allein benutzt. Denn eine mögliche Änderung der Plattenlage in der

Kassette, die durch das Herausziehen des Schiebers verursacht würde, und zu einer Verschiebung des Co-Spektrums gegen das Vergleichsspektrum Veranlassung gäbe, liegt bei dem Vergleichsspektrum, das nach der Herausnahme des Schiebers auf die Platte fällt, nicht mehr vor. Denn anschließend an die kurze Eisenbelichtung wurde mit Kobalt belichtet. Solche Verschiebungen konnte ich auf einigen Platten durch Messungen im unteren und oberen Teil des Eisens feststellen. Verschiebungen, die auf anderen Faktoren beruhen, Temperaturänderungen während der Aufnahme z. B., konnten auf andere Weise eliminiert werden. Wo die Aufnahmen in I. Ordnung stattfanden, wurde das Vergleichsspektrum II. Ordnung genommen, um die Belichtungszeit abzukürzen. Doch zeigte sich nachher, daß trotz der kurzen Belichtungszeit auch die Eisenlinien I. Ordnung genügend stark durchgekommen waren. Sie wurden bei der Ausmessung natürlich vorzugsweise benutzt. Die Normalen II. Ordnung können aber auch ohne Bedenken gebraucht werden, da jedes Gitter dort, wo in I. Ordnung die Linien  $\lambda$  entstehen, die Linien  $\lambda/2$  II. Ordnung,  $\lambda/3$  III. Ordnung usw. entwirft. Die Aufnahmen wurden so angeordnet, daß jede folgende Platte die vorhergehende zur Hälfte überdeckt, so daß jede Linie auf mindestens zwei Platten verschiedener Stellung aufgenommen ist. In vielen Gegenden wurde, um starke und schwache Linien gut meßbar zu erhalten, zwei Aufnahmen an der gleichen Stelle gemacht, eine mit langer und eine mit kurzer Belichtungszeit.

*Die Ausmessung.* — Die Platten wurden auf der Wolzchen Teilmaschine des hiesigen Instituts ausgemessen. Jedes Intervall wurde zweimal hin und zweimal zurück gemessen, dabei vor Beginn der zweiten Hinmessung der Schraubenkopf um  $180^\circ$  gedreht, um periodische Fehler der Spindel zu vermeiden. Da die Spektren in den Grenzen der Platten normal sind, 50 cm, wurden die Linien durch lineare Interpolation zwischen zwei Normalen berechnet. Als Normalen dienten die Internationalen<sup>5)</sup> und wo diese fehlen, Mittelwerte der Messungen von Buisson-Fabry und Eversheim.<sup>6)7)</sup> Außerdem wurden noch häufig als tertiäre Normalen Werte aus der Eisentabelle von Burns<sup>8)</sup> genommen, aber nur dann, wenn sie von Burns mit einer Fehlergrenze von 0,0000 bis 0,0005 A.-E. bezeichnet waren. Ich legte Wert darauf, möglichst kleine Intervalle zu messen, da einmal die lineare Interpolation nicht streng gilt. Dann auch, weil bei Kobalt zwischen zwei Internationalen Normalen oft 100 und mehr Linien liegen, deren Aus-

messung in einem Zuge — viermaliges Einstellen jeder Linie — das Auge zu sehr ermüdet, so daß zum Schluß leicht außergewöhnliche Meßfehler auftreten. Oft waren aber auch die Internationalen Normalen so schlecht ausgeprägt, breit oder unscharf, oder durch eine dicht daneben liegende Kobaltlinie verdeckt, daß darauf nicht eingestellt werden konnte. Da die benutzte Teilmaschine toten Gang besaß, wurde zwanzig Umdrehungen über jede Normale hinausgedreht, um diesen zu eliminieren. Kleinere Fehler in der Schraube machten bei den einzelnen Messungen die Anbringung von Korrekturen nötig. Die Korrekturkurve ist von Holz<sup>9)</sup> auf-



Platte 1 a — 11 in II. Ordnung aufgenommen, Platte 15 a — 18 in I. Ordnung aufgenommen.  
Fig. 1.

gestellt worden. Nach Holz arbeitet die Teilmaschine bei Berücksichtigung dieser Kurve auf  $\pm 0,003$  A.-E. genau. Innerhalb dieser Grenze liegen auch die Einstellfehler bei mir. Da dieser persönliche Fehler sich mit wachsender Übung im Messen verkleinert, wurde die Messung des Plattensatzes, nachdem er einmal ganz durchgemessen war, so weit noch einmal wiederholt, bis die Übereinstimmung gut war. Bevor ich eine neue Platte zu messen begann, wurden zunächst in einigen mittleren Intervallen die scharfen Linien gemessen und mit der vorhergehenden Platte verglichen, um eine etwaige Verschiebung festzustellen. Dann wurde jedes Intervall so oft gemessen, bis — nach Abzug einer etwaigen konstanten Differenz — mit der vorhergehenden Platte Übereinstimmung erzielt war. War Verschiebung vorhanden, so wurde aus den Differenzen sämtlicher scharfen Linien das Mittel genommen und die

beiden Platten nach dem Vorgang von Vahle<sup>10)</sup> mit dieser Differenz geometrisch fixiert. Linien der Endintervalle wurden hierbei nicht benutzt. Es ergab sich dann für den Plattensatz vorstehendes Bild (Fig. 1). Die Platten 5, 6a, 6b, 7, 8b und 9 liegen auf einer Linie; sie haben also gegenseitig keine Verschiebung. Diese Linie kann daher als Normale angenommen werden, auf die die übrigen Platten bezogen werden können. Eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Annahme gab mir die Messung von zwei sogenannten Normalintervallen. Vahle versteht darunter Intervalle zwischen zwei Eisenlinien, die als Verunreinigungen auftrieten. Um solche Intervalle zu erhalten, läßt er mit der zu untersuchenden Substanz geringe Mengen Eisen verdampfen. Er erhält dann Verunreinigungslinien, die genau denselben Bedingungen unterworfen waren, wie das übrige Spektrum, demgegenüber also keine Verschiebung haben können. Als Normalintervall wählte ich die beiden 3014,319—3021,562 und 3380—3391. Den Wert der Normalen entnahm ich der Liste von Burns:

## Normalintervall I.

Platte 1 a II. O.	Platte 1 b II. O.	Platte 2 II. O.	Mittel	Bemerkungen
3014,919	3014,919	3014,919	3014,919	3014,919 Burns
15,690	15,692	15,691	15,691	
17,261	17,262	17,260	17,261	
17,552	,553	,552	,552	
19,146	19,146	19,148	19,147	19,150 Hamm
21,562	21,562	21,562	21,562	21,562 Burns

## Normalintervall II.

Platte 3 a II. Ordnung	Platte 3 b II. Ordnung	Platte 4 a II. Ordnung	Platte 4 b II. Ordnung	Mittelwert	Bemerk.
3380,578	3380,578	3380,578	3380,578	3380,578	578 Burns
80,881	80,880	80,883	80,884	80,882	885 „
81,498	81,500	81,498	81,499	81,499	
82,071	82,070	82,072	82,070	82,071	
82,891	82,895	82,894	82,896	82,894	897 Frings
83,915	83,914	83,913	83,914	83,914	
85,226	85,227	85,225	85,229	85,227	228 Hamm
87,062	87,063	87,064	87,063	87,063	
88,175	88,174	88,175	88,176	88,175	{ 175 Hamm 174 Burns
88,486	,489	,489	,488	,488	
90,405	90,404	90,403	90,405	90,404	
90,796	,797	,798	,797	,797	
91,051	91,051	91,051	91,051	91,051	{ 051 Burns 051 Hamm

Diese beiden Normalintervalle, N I und N II (Fig. 1), liegen, wie zu erwarten war, auf der Linie, die durch die sechs unverschobenen Platten gegeben war. Danach konnte mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß durch Beziehung auf diese Normallinie die Verschiebung der einzelnen Platten restlos eliminiert wurde. Die erreichte Genauigkeit ist in II. Ordnung  $\pm 0,003$  A.-E., in I. Ordnung doppelt so groß. Diese Fehlergrenze gilt für alle leidlich scharfen Linien.

*Aussehen der Linien.* — Dem Bau und Aussehen der Linien wurde, angeregt durch einige Bemerkungen Kayzers in seinem Handbuch<sup>11)</sup>, besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Durchweg sind die Kobaltlinien scharf begrenzt mit maximaler Helligkeit in der Mitte, die nach den Rändern leicht abklingt. Einseitig unscharfe oder abgeschattigte Linien wurden nur selten beobachtet, auch kommen nur wenig unscharfe Linien vor, außer im roten Teil, wo diese fast vorherrschen. Wenn in den andern Gegenden auf einer

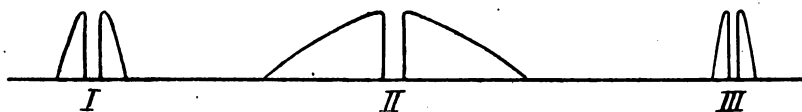


Fig. 2.

gut justierten Platte mit scharfen Linien auch ganz unscharfe vorkamen, stellten sie sich meist als Verunreinigungen oder schwach ausgebildete Geister heraus. Auch die meisten der als diffus gemessenen Linien, gleichmäßig helle Bänder ohne Intensitätsmaximum, enthüllten sich vielfach als Geister. Der charakteristische Bau der Kobaltlinien war, wenn auch nicht zu beschreiben, doch so ausgesprochen, daß ich mit zunehmender Übung schon beim Messen Verunreinigungen als solche erkannte. Ganz deutlich trat dies bei den Selbstumkehrlinien auf. Diese Erscheinung zeigt sich auf meinen Platten bei sehr vielen Linien, aber in verschiedenen Formen, die sich in drei Haupttypen unterbringen lassen. Der erste für Kobalt normale Typ zeigt zwei nach innen und außen scharfe Ränder mit einem mäßig breiten Absorptionsstreifen. Sein Bild ist annähernd durch I (Fig. 2) charakterisiert. Hier ist auf der  $x$ -Achse die Breite und auf der  $y$ -Achse die Intensität aufgetragen. Die 2. Klasse von Selbstumkehrlinien zeigt einen Bau, wie er in II (Fig. 2) dargestellt ist: scharfe Innenränder, die nach außen ganz allmählich abklingen. Die Ränder sind oft so breit, daß daneben



liegende Linien verdeckt werden. Die 3. Klasse (III, Fig. 2) rührt von einer Verunreinigung her; es ist die normale Umkehrlinie von Nickel: innen und außen scharfe Ränder mit ganz feinem schmalen Absorptionsstreifen. Da Nickel ziemlich stark in Kobalt vorkommt, habe ich sehr viele dieser Linien erhalten.

Es mag noch bemerkt werden, daß alle drei Arten von Umkehrlinien gleichzeitig nebeneinander, z. B. auf einer Platte, auftreten. Nach der Theorie werden zwei Dampfschichten verschiedener Temperatur angenommen, von denen die kältere äußere die Strahlen der inneren heißeren absorbiert, und die nicht absorbierten Ränder dadurch entstehen, daß die kältere, also weniger dichte Schicht, nicht in ganzer Breite die von der heißeren und damit dichteren Schicht emittierten Strahlen absorbiert. Sie kann eben nur die Strahlen absorbieren, die sie selbst emittieren würde; und mit zunehmender Dampfdichte werden die emittierten Linien breiter. Also könnte auch die Breite der Ränder und des Absorptionsstreifens bei den Selbstumkehrlinien von einer Temperaturdifferenz in der Dampfhülle abhängen. Das ist nun in vorliegendem Falle ausgeschlossen infolge des gleichzeitigen Auftretens der verschiedenen Arten von R-Linien. Die verschiedene elementare Beschaffenheit von Nickel und Kobalt bedingt verschiedene Umkehrungen, und ähnlich ist vielleicht verschiedenen Emissionszentren im Kobaltmolekel der Unterschied in den Selbstumkehrlinien I und II (Fig. 2) zuzuschreiben.

*Geister.* - - Einen wesentlichen Anhaltspunkt für den Bau der Linien liefern die Geister.<sup>12)</sup> Denn sie sind eine schwache Wiedergabe von starken, oft umgekehrten Linien und lassen deren Struktur schöner erkennen. Die Geister gehören zu einem Spektrum kleinerer Dispersion und entstehen durch einen periodisch auftretenden Fehler in der Gitterteilung. Das verwandte Gitter hat nun bei jedem tausendsten Teilstrich einen „Fehler“. Diese Teilstriche entwerfen daher für sich ein Spektrum, dem also die tausendfache Gitterkonstante zugrunde liegt wie dem Hauptspektrum. Die entstehenden Linien liegen im Abstand  $\pm \frac{\lambda}{1000}$  von der Hauptlinie, also symmetrisch zu beiden Seiten. Es können auch noch Geister höherer Ordnung auftreten, die dann im doppelten, dreifachen usw. Abstand rechts und links der Hauptlinie liegen. Die Intensität der Geister I. Ordnung beträgt ungefähr 1—2% der Hauptlinie. In II. Ordnung ist der Abstand der Geister von ihrer

Hauptlinie  $\pm \frac{2}{1000} \lambda$ . Da das Aussehen der Geister genau dem der Hauptlinie entspricht, war dieses immer entscheidend, wenn die Frage: Geist oder schwache Linie? auftauchte. Die zunächst auffallende Erscheinung auf meinen Platten, daß sie zahlreiche schwache Selbstumkehrlinien zeigten, klärte sich so auf. Aus ihren Geistern läßt sich eine Linie gut bestimmen, denn sie ist ja das arithmetische Mittel dieser Werte. Oft ließen sich die schwach aber scharf ausgebildeten Geister besser einstellen, als die zugehörigen starken Hauptlinien. Wenn diese falsch, die beiden Geister aber richtig gemessen sind, müssen die nach der falschen Hauptlinie berechneten Werte der Geister um den gleichen Betrag nach Rot oder Violett gegen die gefundenen Abweichen (Fig. 3).

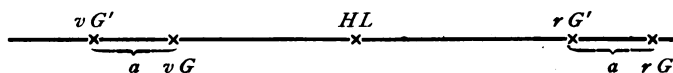


Fig. 3.

- $HL$  = Hauptlinie (falsch gemessen)
- $vG$  = gefundener Wert des violetten Geistes
- $rG$  = „ „ „ „ roten „
- $vG'$  = nach  $HL$  berechneter Wert des violetten Geistes.
- $rG'$  = „ „ „ „ roten „

Ein Zahlenbeispiel will ich den Werten von Krebs entnehmen, die viele Geister nicht eliminiert hat:

1	2	3	4	5
	$\lambda$	Nach $HL$ berechnet	Diff. 2—3	$HL$ nach den $G$ berechnet
$vG$	3346,423	3346,432	- 9	3348,098
$HL$	48,106			
$rG$	49,773	49,780	- 7	

Solche Verhältnisse wurden bei der Festsetzung der Werte berücksichtigt.

*Die Intensität.* — Die Intensität der Linien wurde von 1—10 geschätzt, wobei Breite und Schwärzungsgrad maßgebend war; mit 10 wurden die stärksten Linien bezeichnet.

### III. Die Untersuchungen von Krebs.

Auf diese Arbeit muß ich ausführlicher eingehen, denn hierin ist nach der gleichen Methode und mit derselben Genauigkeit das

Bogenspektrum von Kobalt nach Internationalen Normalen gemessen. Eine wesentliche Abweichung von meinen Werten dürfte daher nicht auftreten. Das ist nun doch der Fall, und so war ich gezwungen, einzeln genau zu untersuchen, worin die Differenzen sich begründeten. Es zeigte sich zunächst, daß Krebs einige hundert Linien als Co — wie Krebs glaubt, als neue Co-Linien — verzeichnet, die in Wahrheit Co nicht zuzuschreiben sind. Die Mehrzahl dieser „Co“-Linien, rund 200, rekrutiert sich aus mitgemessenen Geistern, deren Bedeutung Krebs scheinbar nicht aufgefallen ist. Sie sind in der Haupttabelle unter der Rubrik „Bemerk. mit G“ bezeichnet; daneben steht der aus der Hauptlinie berechnete Wert. Die Meßgenauigkeit gibt Krebs in II. Ordnung auf 0,007 A.-E. an. Es ist bei dieser Angabe nicht klar ersichtlich, ob es sich dabei um den mittleren Fehler der einzelnen Messung handelt; dann müßte es  $\pm 0,007$  heißen, oder um das Mittel sämtlicher Abweichungen zwischen den verschiedenen Messungsreihen gleicher Linien, dann wäre die Fehlergrenze  $\pm 0,0035$ . Sieht man sich daraufhin die Geister an, so wird man diese Fehlergrenze oft erheblich überschritten sehen. Ich greife einige Werte heraus, die nicht unter die Klasse der Geister fallen, die beide um den gleichen Betrag vom berechneten Wert abweichen:

Krebs		
Geist 1.	Nach der HL berechn. 2	Diff. 1—2
3386,471	3386,457	+ ,014
86,902	,890	+ ,012
88,677	88,691	— ,014
89,856	89,845	+ ,011
91,296	91,284	+ ,012
97,076	97,050	+ ,026

Die Abweichungen sind manchmal so groß, daß man im Zweifel sein könnte, ob es wirklich ein Geist oder doch vielleicht eine schwache Linie ist. Die Entscheidung war meist sehr einfach; denn einmal war die betreffende Linie, wenn es ein Geist war, weder von Exner u. Haschek noch von Hasselberg, die Krebs zum Vergleich anführt, gemessen worden. Dann aber ging aus meinen Messungen, in die ich zunächst sämtliche Geister einbezogen hatte, und aus dem Bau der Linie ihr Charakter als Geist deutlich hervor. Ich führe drei Beispiele an:

Krebs				Dhein			
	$\lambda$	Nach HL berechnet	Diff. 2—3		$\lambda$	Nach HL berechnet	Diff. 2—3
I	2	3	4	I	2	3	4
<i>vG</i>	3548,827	,818	+ ,009		3548,826	,824	+ 0,002
<i>HL</i>	50,593				50,599		
<i>rG</i>	52,367	,368	— 0,001		52,373	,374	+ 0,001
<i>vG</i>	3573,185	,174	+ ,011		3573,175	,177	— 0,002
<i>HL</i>	74,961				74,964		
<i>rG</i>	76,748	,748	—		76,750	,751	— 0,001
<i>vG</i>	fehlt						
<i>HL</i>	3627,809				3627,807		
<i>rG</i>	29,611	,623	— 0,012		29,618	,621	— 0,003

Seite 15 ihrer Arbeit schreibt Krebs: „Im Co-Spektrum finden sich neben den intensiven Linien auch solche, die ich mit der Intensität 1 oder 2 bezeichnet habe, die die oben erwähnte breite Selbstumkehr zeigen.“ Diese Linien sind natürlich Geister breiter R-Linien. Eigentliche Umkehrlinien mit weniger als Intensität 3 kommen im Co-Spektrum nicht vor. Als Kuriosum sei noch erwähnt, daß Krebs viele Geister als Kobaltlinien anführt, deren Hauptlinie sie richtig als Verunreinigung erkannt und ausgeschieden hat. Bei einigen wenigen ihrer Geister fehlt die Hauptlinie merkwürdigerweise ganz. In diesem Falle habe ich nach dem Wert der von mir gefundenen Hauptlinie die Geister berechnet. Geister von Umkehrlinien sind selbst verständlich auch umgekehrt, trifft aber bei Krebs oft nicht zu, wenigstens sind sie nicht so bezeichnet.

Eine zweite Quelle zahlreicher falscher Kobaltlinien wurde für Krebs die überlagernde III. Ordnung. In der Gegend  $\lambda$  3700 bis 5100 II. Ordnung, wo von der III. Ordnung die kräftig wirkenden Strahlen  $\lambda$  2400—3400 überlagernd auftreten, sind von Krebs rund hundert Linien nicht als III. Ordnung erkannt und so fälschlicherweise als neue Kobaltlinien angegeben worden. Man findet ihre Werte mit  $\frac{2}{3}$  multipliziert nahezu lückenlos im ultravioletten Teil der Krebschen Tabelle wieder, abschnittsweise sogar mit derselben — nicht verhältnismäßig gleichen — Intensitätsangabe. Die absorbierende Wirkung der auch von Krebs benutzten Kaliumbichromatlösung wurde also durch die lange Belichtungszeit im blaugrünen Teil so ausgeglichen. Auch hier ist wieder ähnlich wie bei den Geistern die Tatsache zu verzeichnen, daß bereits als Ver-

unreinigung erkannte Linien nun mit  $\frac{3}{2}$  multipliziert als Kobaltlinien erscheinen. Einige Male tritt folgende Erscheinung auf: Krebs verzeichnet zwei dicht nebeneinander liegende Linien gleicher Intensität, wahrscheinlich III. Ordnung; doch nach entsprechender Umrechnung ist ihr Analogon nicht zu finden, nur liegt eine sehr intensive Linie in der Nähe, die in meiner Tabelle als umgekehrt angeführt ist. Das legte die Vermutung nahe, daß Krebs die beiden Ränder als selbständige Linien gemessen habe. Das Mittel beider Linien bestätigte das auch. Z. B.:

Krebs II. Ordnung	<i>i</i>	$\times \frac{3}{2}$ III. Ordnung	Mittel	Krebs II. Ordnung	<i>i</i>	Dhein II. Ordnung	<i>i</i>
5031,517	1	3354,345	3354,384	54,375	5	54,386	6 R
5031,635	1	3354,423					

Die Linie war also bei Krebs in II. Ordnung nicht umgekehrt, während sie in III. Ordnung als R-Linie mit wahrscheinlich ziemlich breitem Absorptionstreifen erschienen ist. An letzterer Stelle hat Krebs offenbar mit größerer Stromstärke gearbeitet. Ihre eigenen Werte geben übrigens den Beweis, daß es sich nicht etwa um eine Doppellinie handelt.

An dritter Stelle sind noch etliche Verunreinigungen zu erwähnen, die von Krebs nicht als solche erkannt wurden, vielfach zweifellos infolge nicht eliminierter Verschiebung. Z. B.:

Krebs		Dhein		Gemessen			
$\lambda$	<i>i</i>	$\lambda$	<i>i</i>	$\lambda$	<i>i</i>	von	als
3367,877	1	67,892	1	67,892	2	Hamm <sup>13)</sup>	Ni
82,866	1	82,894	1	82,897	10 R	Frings <sup>14)</sup>	Ag
4374,918	4	74,940	2	74,944	4	Fuchs <sup>15)</sup>	Mn
4455,877	2	55,887	2	55,893	8 R	Holz <sup>16)</sup>	Ca

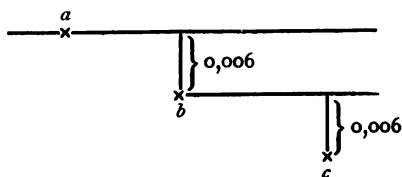
Neben diesen drei Klassen von Linien hat Krebs noch eine Anzahl Kobaltlinien, meist mit der Intensität I, die weder von Exner u. Haschek noch von Hasselberg, noch von mir gefunden wurden, deren Zugehörigkeit zu Kobalt demnach zweifelhaft erscheint.

In der letzten Tabelle wies ich schon auf Verschiebungen hin, die sich in der Krebs'schen Tabelle befinden. Tatsächlich ist die

Übereinstimmung zwischen mir und Krebs in manchen Abschnitten äußerst schlecht; die Abweichungen liegen ganz außerhalb der Fehlergrenze, sind aber streckenweise konstant, womit zweifellos Verschiebung erwiesen ist. Es fragt sich nur: Wer hat die Verschiebung?

Es war nicht schwer, an Hand der Krebschen Werte selbst die Richtigkeit ihrer Angaben recht zweifelhaft erscheinen zu lassen. Auf Meßfehler wurde oben schon hingewiesen. Daß die Möglichkeit für Verschiebung vorhanden ist, geht aus folgendem hervor. Krebs hat nach ihrer Angabe nur auf zwei Platten Verschiebung und einmal in Rot. Bei mir — und noch viel ausgeprägter bei Vahle — haben fast sämtliche Platten Verschiebung. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß Krebs Verschiebungen innerhalb der Fehlergrenze nicht beachtet hat; es wurden also bei einem Durchschnittsunterschied von 0,007 A.-E. zwischen den Messungen verschiedener Platten die Werte als richtig angesehen und keine Differenzenreihe gebildet. Aber nur die Differenzenreihe gibt Aufschluß darüber — auch noch innerhalb der Fehlergrenze —, ob Verschiebung oder nur Meßfehler vorliegen. Bei Meßfehlern hat man wechselnde Vorzeichen innerhalb der Reihe, bei Verschiebung konstantes. Wenn das z. B. bei drei aufeinanderfolgenden Platten nicht berücksichtigt wird, die Platten aber tatsächlich folgende Verschiebung haben:

- a: keine Verschiebung
- b: Verschiebung um 0,006 A.-E. nach Rot gegen a
- c: „ „ 0,006 „ „ „ „ b



dann würde für sich genommen, ohne die Differenzenreihe zu bilden, a und b und ebenso b und c, da die Abweichungen die Fehlergrenze nicht überschreiten, scheinbar richtige Werte liefern, und doch hätte das Mittel von a und b eine Verschiebung von 0,003 nach Rot und das Mittel von b und c schon eine von 0,006 nach Rot. So könnte eine scheinbar geschlossene Messungsreihe merklich falsch werden. Daß Krebs tatsächlich keine geschlossene Messungsreihe

hat, wird weiter unten noch nachgewiesen werden. Ich habe die ganzen Linien in Abschnitte eingeteilt, innerhalb deren Übereinstimmung oder konstante Differenz zwischen Krebs und mir herrscht. Im

Abschnitt:  $\lambda$  2600—2850 ist

Dhein — Krebs =	0,004	A.-E.
Verunr. — Kr. (12 L.) =	0,003	„
„ — Dh. (14 L.) =	-0,001	„

Die Verunreinigungen sind dabei meist von mehreren Autoren gemessen, und aus deren Messungen das Mittel genommen, so daß mit einiger Sicherheit angenommen werden kann, daß die zugrunde gelegten Werte der Verunreinigungen richtig sind.

Abschnitt  $\lambda$  2850—3260

Dhein — Krebs =	+0,009	A.-E.
Verunr. — Kr. (72 L.) =	+0,010	„
„ — Dh. (45 L.) =	+0,0006	„

Abschnitt  $\lambda$  3260—3310

Dhein — Krebs =	+0,002	A.-E.
Verunr. — Kr. (5 L.) =	0,006	„
„ — Dh. (5 L.) =	0,001	„

Da hier nur 5 Verunreinigungslinien auftreten, ist der mittleren Differenz nicht so großes Gewicht beizulegen.

$\lambda$  3310—3400

Dhein — Krebs =	0,017	A.-E.
Verunr. — Kr. (24 L.) =	0,016	„
„ — Dh. (33 L.) =	0,001	„

$\lambda$  3400—4043 (300 L.)

Dhein — Krebs =	0,0005	A.-E.
Verunr. — Kr. =	0,0004	„
„ — Dh. =	0,0004	„

Hier herrscht also gute Übereinstimmung.

$\lambda$  4043—4179 (100 L.)

Dhein — Krebs =	0,008	A.-E.
Verunr. — Kr. ( 3 L.) =	0,005	„
„ — Dh. (13 L.) =	0,0003	„

$\lambda$  4179—4310

Dhein — Krebs =	0,004	A.-E.
Verunr. — Kr. (10 L.) =	0,002	„
„ — Dh. =	0,001	„

$\lambda$  4310—4486

Dhein — Krebs =	0,008	A.-E.
Verunr. — Kr. (23 L.) =	0,006	„
„ — Dh. (10 L.) =	0,0003	„

Die Grenze 4486 steht nicht ganz fest.

$\lambda$  4486—5145 Von 4486—4700 starke Schwankungen.

Dhein — Krebs = 0,0013 A.-E.  
 Verunr. — Kr. (20 L.) = 0,001 „  
 „ — Dh. (13 L.) = - 0,001 „

Hier folgen einige stark schwankende Werte, dann tritt wieder konstante Differenz auf bei

$\lambda$  5180—6000 (100 L.) Dhein — Krebs = 0,0003 A.-E.

also Übereinstimmung.

$\lambda$  6000—7000 (80 L.) Dhein — Krebs = 0,009 A.-E.  
 Dhein — Stütting<sup>17)</sup> = 0,0025 „

In diesem Abschnitt kommen starke Schwankungen nach oben und unten vor.

Für die Richtigkeit meiner Werte spricht folgendes: die Differenzen sämtlicher mitgemessenen Verunreinigungslinien gegenüber verschiedenen Autoren, die diese Linien nach Internationalen Normalen gemessen haben, betragen im Mittel -0,0003 A.-E. Es handelt sich um 300 Linien, die über das ganze Spektrum verteilt sind; und die Abweichungen bleiben ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenze. Die gute Übereinstimmung zwischen Werten, die in II. und III. Ordnung gemessen wurden, möchte ich besonders hervorheben, denn sie zeigen, wie genau weit auseinanderliegende Platten auf den gleichen Maßstab reduziert, Verschiebungen ausgemerzt sind.

Dhein.

II. Ordnung	III. Ordnung
3037,932	3037,937
38,304	38,306
40,809	40,810
44,007	44,008
48,112	48,110
50,500	50,495
50,938	50,934
56,670	56,673
60,051	60,053
61,019	61,017
61,983	61,980
70,855	70,853
70,954	70,956
82,158	82,155
82,614	82,613



Dann war es mir möglich, in den Abschnitten, in denen Krebs Abweichungen hat, die die Fehlergrenze weit überschreiten, aus ihren eigenen Messungen meine Werte zu bestätigen. Solche Intervalle sind:

$$1. 2850-3260, \text{ Dhein} - \text{Krebs} = +0,009.$$

Krebs hat, wie schon bemerkt, Linien dieser Gegend auch in III. Ordnung photographiert, aber als Linien II. Ordnung angesehen und gemessen. Mit  $\frac{2}{3}$  multipliziert erhält man die richtigen Werte dieser Linien. In folgender Tabelle sind die Linien zusammengestellt:

Krebs.					
III. Ordn.	II. Ordn.	III—II	III. Ordn.	II. Ordn.	III—II
2903,209	2903,190	+ 19	3224,625	3224,625	0
84,136	84,136	0	25,026	25,028	- 2
3003,627	3003,627	0	32,877	32,890	- 13
05,776	05,750	+ 26	34,649	34,638	+ 11
12,020	11,995	25	35,539	35,526	+ 13
3174,902	3174,900	2	43,061	43,065	+ 5
88,374	88,364	10	43,846	43,823	+ 23
3210,225	3210,213	12	47,007	46,985	+ 22
19,148	19,143	+ 5	47,169	47,167	+ 2
21,649	21,650	- 1	50,004	49,987	+ 17
		+ 98			+ 78
					+ 98
					+ 176: 20 = 8,8

Das Mittel der Differenzen III. Ordnung bis II. Ordnung ist also = +0,0088 und stimmt mit der Differenz Dh.-Kr. vorzüglich überein. Die in der Tabelle angegebenen Werte III. Ordnung hat Krebs nun bei  $\lambda$  4400—4900 II. Ordnung berechnet. In dieser Gegend stimmen aber meine Werte mit denen von Krebs auch überein (0,001) also müßten auch die dort von Krebs gemessenen Linien III. Ordnung nach Umrechnung mit meinen Werten übereinstimmen. Daß dies wirklich der Fall ist, geht aus der Übereinstimmung der Differenzen (Dh. — Kr. = 0,009; III. Ordnung minus II. Ordnung = 0,0088) hervor.

$$2. 3310-3400: \text{Dhein} - \text{Krebs} = 0,017.$$

Gehe ich genau so vor wie im vorigen Abschnitt, bekomme ich zwischen den Werten III. Ordnung und II. Ordnung von Krebs als Mittel die Differenz III. Ordnung minus II. Ordnung = 0,014. Die III. Ordnung ist von Krebs bei  $\lambda$  4900—5100 II. Ordnung ge-

messen, wo die Differenz Dh.—Kr. = 0,001, also Übereinstimmung herrscht. Also auch hier wieder das gleiche Bild wie vorhin: die Werte II. Ordnung haben Verschiebung, die III. Ordnung nicht.

Krebs.

III. Ordn.	II. Ordn.	III—II	III. Ordn.	II. Ordn.	III—II
3312,154	3312,142	+ 12	3362,812	3362,785	+ 27
25,242	25,233	+ 9	64,257	64,243	+ 14
33,394	33,379	+ 15	65,774	65,766	+ 8
39,783	39,775	+ 8	66,175	66,162	+ 13
41,955	41,940	+ 15	70,325	70,312	+ 13
46,945	46,922	+ 23	71,993	71,987	+ 6
54,230	54,207	+ 23	73,233	73,218	+ 15
56,468	56,468	+ 0	77,055	77,048	+ 7
59,301	59,279	+ 22	85,221	84,197	+ 24
61,555	61,549	+ 6	90,402	89,386	+ 16
		+ 133	3401,926	3401,910	+ 16
					+ 159
					+ 133
					+ 292 : 21 = 14

Also III. O. minus II. O. = +0,014.

Wären sämtliche Platten von Krebs auf den gleichen Maßstab reduziert, müßten die Linien in II. und III. Ordnung gleiche Werte haben, wie das auch in einigen Abschnitten der Fall ist. Wo das aber nicht so ist, kann ich nur annehmen, daß in einer der Messungsreihen Verschiebung steckt. Wenn man auf Grund der Differenzen in den einzelnen Abschnitten die Werte von Krebs korrigiert, sind sie vergleichsfähig.

*Verunreinigungen.* — Trotzdem ich, wie schon oben bemerkt, reinstes Co benutzte, habe ich doch sehr viele Verunreinigungslinien (300) erhalten. Da bereits viele Messungen nach Internationalen Normalen vorliegen, war es unschwer, die Verunreinigungen als solche zu verifizieren. Es wurden sämtliche in den letzten Jahren nach Internationalen Normalen gemessenen Elemente sorgfältig durchgesehen, und dabei auch manche Kobaltlinie angetroffen, die unter der Haupttabelle eines anderen Elementes aufgeführt war. Bei einigen konnte die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Element nicht festgestellt werden, da sie bei verschiedenen Elementen gleich stark auftreten. Solche Linien wurden dann mit den Symbolen der in Betracht kommenden Elemente bezeichnet, z. B. Co, Ni.

*Erläuterungen zu den Tabellen.* — Die Werte von Krebs sind zum Vergleich herangezogen, im roten Teil auch noch die von Stütting. Die Abkürzungen bedeuten:

- d = doppelt  
 u = unscharf  
 U = sehr unscharf  
 W = Wisch  
 R = selbst umgekehrt  
 Rc = „ „ mit breiten Rändern (Fig. 2/II)  
 br = breit  
 r = nach Rot abgeschattiert  
 v = nach Violett abgeschattiert  
 di = diffuse Linie  
 G = Geist  
 † = diese Linie ist auch von Exner u. Haschek und Hasselberg nicht gefunden worden.

III. O. = gehört der III. Ordnung an; es folgt der in III. Ordnung umgerechnete Wert und zum Vergleich der an früherer Stelle angegebene Wert dieser Linie mit der Intensität.

Die Intensität ist von 1—10 geschätzt, 10 stärkste Linie. Ganz schwache Linien haben noch ein s erhalten.

Bei manchen unscharfen Linien ist die dritte Dezimale nicht mehr angeführt.

Die Abkürzungen Stüttings sind:

- u = unscharf  
 br = breit  
 u.r. = nach Rot  
 n.v = nach Violett

Krebs hat folgende Abkürzungen:

- u = umgekehrt  
 R = selbst umgekehrt  
 br = breit.

Was Krebs mit u = umgekehrt im Gegensatz zu selbst umgekehrt sagen will, ist unverständlich.

Nach der Haupttabelle folgen die Verunreinigungen nach Elementen getrennt, und zum Vergleich die Beobachter, die diese Linien schon nach Internationalen Normalen gemessen haben.

Bei Titan sind die Werte von Herrn Buchholz angeführt, der augenblicklich dieses Element untersucht.

Manchen Linien sind in der Tabelle Zahlen angehängt; diese beziehen sich auf die hinter der Tabelle stehenden Anmerkungen zur Tabelle. Die Zahlen im Text beziehen sich auf die Literaturangabe

Haupttabelle der Kobaltlinien.

Krebs	i	Bem.	Dhein	i	Bem.	Stütting	i	Bem.
			7417,38	1	br			
7193,555	2		7193,58	1	W			
59,117	4		59,13	1	W			
48,139	1		48,146	3				
34,291	3		34,32	2	U			
24,459	1							
13,527	3							
7084,955	6		7084,970	8				
77,925	1							
54,017	4		54,028	5		7054,002	4	u
52,848	10		52,854	8		52,848	8	br
27,778	4		27,800	2	u	27,793	4	u
16,595	8		16,596	1	di	16,602	8	br
04,737	3					04,715	1	u
6937,775	4					6937,799	3	u
6872,371	10		6872,38	2	di	6872,389	8	br
14,955	10		14,954	8		14,973	8	br
						08,975	2	u br
						6784,815	2	u
6771,054	10		6771,05	5	di	71,066	10	br
						67,393	2	u
						58,014	2	u
17,654	1					17,674	5	u
07,784	7		07,805	3		07,800	10	br
						03,901	2 u	br
6684,812	2		6684,85	1	di	6684,828	5	u
						80,316	1	u br
78,793	5		78,812	4		78,803	10	br
						75,199	1	u
						72,931	3	u br
						65,224	1	u br
						63,644	2	u br
						52,311	2	u br
						49,904	2	u br
35,061	1		35,090	2		35,078	6	u
						34,447	10	br
23,747	2		23,76	2	di	23,758	8	br
17,398	1	Druckf. 308	17,31	3 R	U	17,320	8 R	br nv
6595,874	6		6595,890	6		6595,880	10	u br
						95,295	5	
91,840	1		91,834	1 s		91,821	5	u br
79,270	1					79,266	5	u br
						6572,750	5	
6563,399	8		6563,400	7		63,409	10	u br
						54,840	2	u br
						54,382	2	u br
51,434	4		51,45	3	di	51,450	10	br
						40,574	1	u
						35,053	2	u br
						28,399	1	u
			27,260	1		27,253	6	
						16,980	4	u br
6504,212	2		04,220	3		08,770	5	u br
6499,640	3					04,222	7	u br

## Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Bem.	Dhein	i	Bem.	Stütting	i	Bem.
6496,898	2		6498,73	1	U	6498,722	6 u	
93,747	4		96,889	3		96,893	8	u br
90,313	4		93,764	4		93,756	8	br
			90,318	6		90,318	8	br
82,892	2	Druckf. 802	82,806	2	U	83,305	1	u
77,882	5		77,896	8		82,807	6	u br
74,523	2		74,528	3		77,897	8	u br
71,643	2		71,654	2		74,516	8	u br
			70,108	1		71,659	8	u
62,996	1		63,010	1	U	70,098	6	u
62,552	6		62,558	6		63,012	4	u
						62,546	8	br
54,977	4		55,010	9		55,572	6	u
51,114	2		51,11	3	di	54,998	8	u br
50,218	10		50,231	10	br	51,127	7	u br
49,740	3		49,770	2		50,233	10	br
						49,760	8	
44,733	4		44,725	2		46,938	1	u
			39,096	7		44,730	10	
30,339	5		30,342	3	di	39,092	10	br
29,869	5		29,887	5		31,075	5	u
25,100	3		25,118	2		30,347	8	u br
21,731	3		21,740	1		29,880	8	u
17,795	6		17,813	9	br	25,109	6	u
			08,37	1	U	21,746	6	u br
			07,44	1	W	17,810	10	br
6396,468	3		6396,498	2	di	08,376	4	u
6395,196	4		6395,193	5		07,429	4	u
						6396,491	7	u
						6395,195	8	u br
						86,648	6	u br
						54,473	2	u
51,389	2		51,40	3	U	52,751	4	u
47,797	4		47,803	4		51,380	7	u br
						47,782	10	u br
40,802	2		40,804	3		41,655	3	
			37,96	1	U	40,801	7	
						37,953	5	u
						33,677	3	u
						22,919	4	u
20,310	4		20,34	6	U	20,322	8	u br
						18,551	4	u
						15,695	4	u
			14,98	3	W	14,487	7	u br
13,039	3		13,053	3		13,045	10	u br
						11,271	5	u br nv
			6291,858	1	u	6296,916	4	u br
						91,858	6	u
6282,609	2		82,640	7		83,542	1	u
						82,627	10	u br
76,632	2		76,646	5		78,138	1	u
75,143	2		75,150	2 u		76,643	8	u
73,038	2		73,048	6		75,155	8	u
						73,040	10	u br

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Bem.	Dhein	i	Bem.	Stütting	i	Bem.		
62 71,402	3		6271,900	1 s	W	6271,898	3	u		
			71,42	2		71,417	7	br nv		
			62,815	1		65,889	3			
						62,812	4	u		
						61,089	2	u		
			57,632	4		57,625	4	57,655	10	br u
			56,963	1				56,986	3	u br
								53,949	4	u br
			49,530	5		49,540	4	49,545	10	br
			47,207	3		47,230	3	47,218	5	u br
46,395	2			46,414	5	u				
				37,170	4	u				
32,436	3	32,435	3	32,451	7	br				
31,028	6	31,050		31,047	10	br				
23,360	2	23,381	2	23,377	7	u				
				22,324	3					
11,115	2	11,14	4	11,127	8	u br				
				08,628	2	u				
				05,437	4	u				
		03,700	1	03,662	3	u				
				03,301	3	u				
				6197,786	4	u				
6193,548	2	6193,650	1	93,541	6	u				
88,958	10	88,980	8	88,969	10	br				
81,005	3	81,030	2	81,014	7	u br				
75,004	2	75,040	1	75,025	5	u				
				72,372	1	u				
69,536	3	69,595	1 u	605/6 Holz Ca	69,550	7	u			
69,030	2	69,082	1 u	081/4 Holz Ca	69,026	6	u			
				66,435	6	u				
				63,733	4					
62,178	7	62,184	5	196/10 R Holz Ca	62,175	10	u br			
				59,993	3	u				
				58,467	4	u				
43,759	2	43,764	1	46,383	4					
41,717	3	41,720	2	43,750	4	u				
32,392	2	32,400	1	41,727	8	u br				
29,040	3	29,098	1	32,393	6	u				
		28,254	1	29,072	7	u				
		22,660	5	28,258	6	u				
22,679	5	22,660	5	22,679	8	u br				
22,224	6	22,223	4	22,205	8	u br				
16,990	6	16,982	5	16,979	10	br				
				10,752	5					
07,968	4	07,93	2	07,952	7	u br				
05,440	5	05,45	1	05,438	7	br				
02,747	4	02,739	2	02,740	10	br				
				00,720	6					
				6098,270	3					
6093,141	8	6093,138	5	93,136	8	br				
86,666	6	86,656	3	86,658	10	br				
				83,267	4	u				

## Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Bem.	Dhein	i	Bem.	Stütting	i	Bem.
6082,453	8		6082,450	8		6082,454	10	u br
70,591	3		70,615	1	W	70,608	8	u br
						63,068	4	
58,230	2		58,23	1	W	58,222	6	u
49,019	4		49,06	4	U	49,031	10	u br
						29,841	2	u
21,806	2	{ 787/10 } { MnFuchs }	21,795	2	u	21,806	6	u
			16,636	2	{ u 636/10 } { MnFuchs }	19,445	3	
						16,638	5	u
13,576	1		13,58	1	W	15,285	4	u br
11,423	2					13,576	6	u
07,611	4		07,630	4	u	11,405	6	u
06,272	4		06,30	4	U	07,616	8	u br
04,999	3		05,008	3		06,248	8	u br
						04,985	10	br
						02,438	4	u
00,721	3		00,700	4		00,739	8	br
5996,850	2		5996,87	1	W	5996,840	6	br
						93,490	3	u
91,875	8		91,878	10		91,871	10	br
						90,387	3	br
						89,531	3	
						84,582	4	u
84,178	u	!	84,182	3		84,181	8	u br
						83,275	4	u
81,970	1		81,978	5		81,952	6	u
						71,640	3	
						65,618	4	u
65,040	2					65,029	6	u br
						51,698	3	u
46,504	3		46,510	3		46,502	10	u br
40,422	1		40,424	1 s		40,420	4	u
35,369	4		35,372	5		35,368	10	br
23,042	1		23,056	1	u	23,059	4	u
22,336	1		22,350	1	u	22,327	6	
						16,810	4	u
15,529	7		15,541	6		15,536	10	br
05,612	1					05,605	6	
5890,490	6		5890,483	5				
83,401	1		83,404	1				
81,067	3		81,065	2	u			
78,047	1							
77,398	2		77,39	1	U			
76,055	2		76,08	1	U			
57,461	2		57,458	3				
46,584	4		46,576	2				
30,059	4		30,059	3				
26,291	1		26,290	1	u			
5790,076	2							
82,125	2		5782,224	1	u			
74,363	1							
70,414	3		70,426	1 s				
54,079	1							
52,890	1 u							
50,989	1							

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
5740,990	1				5469,308	3	5469,302	3 di	
37,976	1				54,551	7	54,545	6	
06,139	1				52,290	2	52,299	2	
03,044	1				44,562	5	44,554	2 u	
5688,169	1				36,991	2	36,983	2 u	
82,272	1 u				34,435	3			+
79,637	1 u						31,018	1	
75,443	1				30,917	1			+
59,114	4	5659,115	4		29,588	1			+
51,743	1 u						13,734	1 u	
47,220	7	47,222	6				09,790	1 s	
43,078	2						08,136	2	
42,489	2 u				07,520	4	07,515	4	
				II. Ordnung			01,972	1	
39,997	2			2819,998			5390,465	1 u	
				995/4	5381,769	2	81,760	3	
37,700	4	37,708	1	u	81,140	2	81,120	3	
36,407	1 u				70,357	1	70,350	1	
36,091	3 u	36,104	1		69,581	5	69,580	5	
16,053	2				68,892	1	68,897	2	
02,862	1	02,840	1 s		62,760	4	62,762	6	
01,271	1	01,276	1 s		59,185	3	59,181	4	
5598,489	1	98,480	2		58,923	2	58,921	1 u	
94,739	1				56,169	1			G: 163
94,474	2	94,460	2		53,487	6			G: 725
92,204	2				54,724	1			
90,740	8	90,728	6		53,487	6	53,479	8	
90,112	1				52,049	5	52,046	6	
86,806	1				49,088	2	49,084	2	
81,996	1	81,980	1 s		47,498	2	47,491	2	
76,045	1				45,352	1			G: 355
72,897	1				44,590	1	44,580	1 u	
69,678	1				43,382	4	43,37	6 U	
58,807	2	58,806	1	u	42,684	5	42,678	8 u	
46,949	1				41,321	3	41,318	4	
45,899	1	46,010	1 s		39,511	1	39,504	2	
36,275	1				37,334	1	37,330	1 u	
35,480	1				36,168	2	36,15	1 U	
33,070	1				34,827	2	34,821	2 u	
30,777	8	30,900	6		33,639	1	33,632	3	
25,674	1				32,666	3	32,650	2 di	
24,971	2				31,451	2	31,450	6	
23,971	1	23,968	1		26,239	1	26,239	2	
23,299	8	23,295	7		25,938	2	25,940	2	
15,976	1				25,272	1	25,256	4	
06,842	1				21,708	1	21,712	1 u	
01,511	1				16,753	3	16,755	3	
5497,557	1				12,637	3	12,640	5	
95,684	2	5495,670	2	u	10,215	1	10,215	1 u	
89,633	4	89,632	3		03,682	1			G: 680
88,031	1				01,030	4	01,036	5	
83,953	4	83,950	4		5292,211	1	5292,203	1 u	
83,341	10	83,336	9		87,774	1	87,770	2	
77,083	3	77,081	2		83,480	1	83,474	2	
70,471	5	70,463	3		80,633	4	80,632	7	



Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	<i>i</i>	Dhein	<i>i</i>	Bem.	Krebs	<i>i</i>	Dhein	<i>i</i>	Bem.	
5276,167	2	5276,165	4 U	G: 121	5125,672	2 u	5125,680	4 u	III. Ordnung	
69,104	1				22,768	3	22,774	7		
68,487	3	68,490	4		18,963	1 R br			312,642	
67,718	1			+					630/8R	
66,488	4	66,484	5		18,500	1 R br			12,333	
66,285	4	66,290	4						335/8R	
65,773	1	65,780	4		13,772	1 R br			09,181	
				III. Ordnung 3510,349 Ni 338/3 R						170/10R
65,523	1				13,236	2	13,238	4 br		07,469
64,214	1	64,216	2 u		11,204	1			Fe 462	
57,600	3	57,615	5 u br		08,879	2	08,88	2 U		
54,628	2	54,626	3		07,660	1 R br			05,107	
49,988	2	49,991	2 u						111/10R	
47,914	3	47,912	5		05,542	1	05,547	3	Cu	
37,067	1	37,070	1 u		02,889	1			01,926	
35,187	4	35,185	4						910/3	
30,208	4	30,204	5				00,034	1 U		
22,473	1	22,47	1 W		5094,943	2	5094,943	4		
19,026	1	19,015	2 u		87,840	2	87,842	2 U		
14,748	1			+	85,603	1			3390,402	
12,702	4	12,702	4						386/3	
				III. Ordnung 3474,549 532/4			81,120	2 U		
11,824	1				77,831	1	80,530	2 U		85,221
10,847	1	10,844	1 u						197/4	
10,051	2	10,052	2				77,416	1 U		
		08,436	2	Cr ?	65,582	1			77,055	
5183,631	1	5183,633	8						048/4	
				III. Ordnung 3452,909 Ni 892/2 R	59,849	1			73,233	
79,364	1				57,990	1			218/3	
76,059	3 R br	76,075	8 br						71,993	
		72,700	5		55,488	1			Ni 987	
				+					70,325	
67,440	1								312/4	
66,034	4	66,066	2 u		50,741	1 a)			67,161	
65,123	2	65,148	3		50,601	1			67,067	
58,824	2 u	58,81	2 W		49,263	1			66,175	
58,368	2 u	58,38	2 W						Ni 162	
56,321	2	56,325	6 U		48,661	1			65,774	
54,033	3	54,035	3 U						Ni 766	
49,776	3	49,800	4		46,386	1			64,257	
46,741	4	46,775	9						243/2	
		45,50	2 W		44,218	1			62,812	
				III. Ordnung 3424,497 504/4					785/3	
36,745	2				42,332	1			61,555	
				23,695					549/4	
35,543	1			Ni 708/2 R	38,952	1			59,301	
									279/3	
33,445	3	33,450	5 u				34,970	1 U		
26,729	1			17,809	34,702	1			56,468	
				801/3					468/3	
26,517	1			17,678			33,36	1 U		
				675/3	31,635	1			54,423	
26,193	3	26,200	10		31,517	1 b)			54,345	

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
5031,345	1			III. O.	4936,425	3	4936,416	2 <sup>2)</sup>	III. O.
22,178	2	5022,176	2 u	3354,230			34,074	6	
20,417	1			207/1	32,879	2	32,876	3 di	
				46,945	32,416	1			+
				922/3	31,346	1			3287,564
17,599	1			Ni 608 Hamm					565/1
		13,358	1 u		30,783	3			87,189
12,932	1			41,955					189/3
				940/3	29,839	1	3)		86,559
09,674	2			39,783	28,818	1	3)		552/2
				775/4					85,879
07,282	1	07,288	2		28,289	3	28,292	7	884/2
01,308	1			34,205	26,837	1			+
01,152	1 c)			34,101	26,620	1			+
00,091	1			33,394	25,184	3			83,456
				379/3					446/3
4999,524	1	4999,520	1		24,982	2			83,321
93,021	2	93,030	2						325/2
91,082	1	91,078	1		24,041	1			82,694
88,045	3	88,02	3 U						Ni 696
87,803	1			25,242	23,336	1	3)		82,224
				233/4					226/2
86,459	2	86,452	3		22,371	1			81,581
81,749	1	81,750	2						584/1
79,942	4	79,93	2 U						
71,953	3	71,956	6		20,258	2	20,264	3	
71,099	1	71,096	2		20,027	1			+
68,231	1			12,154	18,885	2			79,257
				142/3					251/2
		67,870	2 U		18,266	2			78,844
66,578	4	66,580	5						851/2
		59,685	1		17,161	1			78,107
58,592	1			05,728					101
				712/2	16,494	1			77,663
57,175	1			04,783					670/1
				786/1	15,960	3			77,307
56,177	1			04,118					308,2
				114/2	14,714	3			76,476
55,809	1			03,873					471/2
				871/2	12,406	1	12,404	2	
53,183	3	53,180	4		10,934	4 R			73,956
49,635	1			+					Cu 960
47,992	1			3298,661	09,306	1			+
				669/4	08,639	1	3)		72,426
45,790	1			+			08,475	2 u	410
		44,735	1 u		07,669	3			71,779
		42,365	2 u						776/3
41,798	1			94,532	06,649	1			71,099
				529/2					Ni 108
40,788	1			93,859	05,291	1			70,194
				872/1					183/1
39,815	2			93,210	04,177	3	04,176	6	
				208/2	4899,522	4	4899,516	8	
38,122	2			92,081	98,918	1			
				059/2	99,522	4			

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
4898,035	1			III. O. 3265,357	4831,195	1			III. O. 3219,148
				344/1	28,722	1			143/3
97,260	2			64,840	26,086	1			G: 890
				837/3	15,896	2			10,225
97,075	1			G: 073	15,338	1			213/6
94,818	2			63,212					
		4892,508	i u	204/4	13,983	4	13,980	3	
91,226	3			60,817	13,484	6	13,482	4	
				810/2	11,080	1			G: 078
87,630	1			58,420	4797,854	1			
				414/1	97,758	1	97,760	1	
87,036	1			58,024	96,377	2	96,376	2	
				018/2	95,860	4	95,857	4	
86,996	2	86,992	i u	Ni-Co	95,259	1			G: 262
82,718	4	82,712	6		90,485	1			G: 470
81,311	4			54,207	92,866	6	92,867	5	
				191/5	86,560	1			
76,132	1			50,755	85,064	2	85,066	1	
				Ni 741	82,561	1			3188,374
75,006	2			50,004					364/3
71,192	2			49,987/3	82,387	1			G: 385
70,804	1				81,432	3	81,426	i u	
70,753	1			47,169	79,995	5	80,001	4	
				167/5	78,731	1			G: 712
70,511	2			47,007	78,238	2	78,241	1	
				46,985/2	77,620	1			G: 606
69,399	1	69,402	1		76,325	5	76,328	4	
67,881	6	67,680	5		73,498	1			G: 487
65,769	2			43,846	71,102	6	71,105	4	
				823/5	68,093	5	68,096	3	
65,453	1			G: 448	67,151	3	67,149	2	
64,591	2			43,061	62,353	i Mn ?			74,902
				Ni 065					900/2
63,453	2	63,457	1		56,727	2	56,730	1	71,153 ?
62,131	1	62,133	1						140/1
55,582	1	55,590	1		54,374	4	54,372	1 U	
55,233	1	55,230	1		52,054	1	52,080	2 di	4) G: 057
54,941	1				49,683	8	49,684	4	
53,309	3			35,539	47,336	1			G: 309 ?
				526/3	46,111	2			
51,973	1			34,649	38,097	1			58,764
				Ni 638					769/6 R
49,315	2			32,877	37,776	3	37,76	1 W	
				890/9	34,832	4	34,834	2 u	
43,462	3				32,034	1	32,010	5	
42,684	1			G: 686	29,054	1	29,058	4	
40,266	5	40,267	4		27,928	4	27,924	2	
37,852	2			G: 846	27,746	1			
37,539	1			3225,026	21,404	2			
				Ni 028	18,475	3	18,520	2 u	5)
36,937	1			24,625			15,716	1 U	
				625/2	04,371	2			
32,474	1			21,649	04,144	1			
				Ni 650	00,741	1			G: 739

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
4699,171	2				4583,886	1	4583,888	2 U	
[ 98,390	4	4698,370	4 U		82,431	1			G: 423
97,000	1				81,601	8	81,618	8 u	
[ 95,540	1			G: 539	81,380	1			
[ 93,193	5	93,20	4 U		80,964	1			
88,480	2	88,486	1 u		80,133	5	80,133	4	Fe-Co 544/1 u
85,854	2	85,851	1 u s				79,532	2 U	Burns
[ 84,699	1			G: 699					
[ 82,358	6	82,363	6		77,853	1			
81,914	1			Ti	77,042	1			
[ 80,411	1 u				74,936	3	74,938	2	
[ 80,026	2			G: 017	70,019	4	70,01	2 W	
77,528	1				67,859	2	67,86	2 U	
77,244	2	77,246	1				67,510	2	
76,697	1				66,603	3			
67,867	2				65,585	6	65,600	8 br	
[ 65,728	1			G: 738	64,829	2			Fe? 832/1
[ 63,407	6	63,411	7 u						Burns
[ 61,088	1			G: 075	64,173	4	64,175	2	
57,388	3	57,399	1		63,992	2			
54,843	2	54,850	1		61,945	2	61,946	2	
53,771	1				59,128	2			
52,470	1			+	56,307	1			
45,143	1				55,488	1			Ti 490
44,319	4	44,328	2 u						Buchholz
43,726	2	43,726	1 u		53,331	2			
40,813	3			+	52,434	2			
[ 31,667	1	31,695	3	G: 687?	[ 51,932	1			G: 934
[ 29,373	7	29,380	8		[ 51,768	1			
[ 28,940	3	28,938	1		[ 49,660	6	49,669	7 br	
[ 27,062	1			G: 059	[ 48,756	1			Ti 770
25,765	5	25,762	3						Buchholz
24,561	2			+	[ 47,392	1			G: 386
23,024	4	23,03	2 U		[ 46,873	1 u			
22,681	1			+	[ 46,077	1			G: 079
20,825	3			+	45,975	4	45,975	2	
17,272	1			Ti 273	45,240	3			Ti 692
				Buchholz	44,675	1			Buchholz
14,019	3	14,025	2 U		44,541	1			
		11,808	1 s		43,807	6	43,836	6	
08,903	2			{ III. Ordnung	41,544	1			G: 535
				{ 3072,669	40,772	2			
07,324	3	07,33	1 U	{ 678/1	[ 36,257	2			G: 255
		05,510	1		[ 36,032	1			Ti 046
01,174	3			+					Buchholz
4599,167	1 u			G: 186	35,904	1			Ti 922
[ 96,888	6	96,90	4 U	°)					Buchholz
94,611	6	94,615	2 U br	°)					
94,356	1			+	35,746	1			
92,538	1				35,560	1			Ti 571
91,375	1								Buchholz
88,724	4	88,700	1		34,771	2			Ti 781
86,932	2								Buchholz
85,883	1 u			Ca: 908/10	[ 33,989	5	33,998	7	
				Holz	[ 33,220	3			G: ?)

## Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
4532,605	1				4469,555	7	4469,569	10	
[ 31,731	1			G: 723	[ 69,121	1			G: 116
[ 30,939	7	4530,985	6 Ubr	)	[ 67,328	1			G: 321
[ 28,709	1			G: 7)	[ 66,883	5	66,888	7 r	
27,921	3	27,936	2 u		65,809	2			Ti 810
26,772	2								Buchholz
26,501	1				60,725	1 u			
25,791	2	25,802	1		58,586	2			
23,527	1			G: 529	58,242	1			Mn ? 263/6
22,793	1			Ti 803					Fuchs
				Buchholz	57,425	1			Ti 429
19,294	2 R br <sup>8)</sup>								Buchholz
18,031	1			3012,020	56,609	1			Ca 623/4
				11,995/5 R					Holz
[ 17,100	7	17,121	4		55,877	2	55,887	2	
[ 14,858	1			G: 847	53,311	1			Ti 319
[ 14,176	3			Fe ? 190/2					Buchholz
				Burns	52,553	1	<sup>9)</sup>		G: 546 <sup>9)</sup>
12,729	1			Ti 738	52,166	1			
				Buchholz	51,586	2			Mn 578/8
08,664	1								Fuchs
				3005,776	50,346	1	50,354	2	
				750	45,716	4	45,730	3	
05,440	1			03,626	45,056	1			
				Ni 616	45,036	4			
00,555	2				41,939	2	41,950	1	
4499,261	2				37,872	2			
94,749	3	4494,751	2		37,175	1	<sup>10)</sup>		G: 171 <sup>10)</sup>
92,729	1	92,731	2		36,182	4	36,201	2	
92,072	2	92,070	4		31,607	4	31,615	3	
		91,683	2 d				30,914	1	
90,305	2	90,306	2				21,823	1	
88,892	1 u	88,896	2		21,348	5	21,359	3	
86,712	3	86,717	1		17,404	5	17,425	3	
[ 86,169	1			G: 166	16,484	3			V 480/10
[ 84,510	3	84,516	2						Ludwig
[ 83,924	5	83,946	5				11,786	1	
[ 83,582	3 u				05,376	1			
[ 81,577	1 u			G: 682	04,933	2	04,940	2	
80,578	1			Ni 581/3	02,651	4	02,65	2 W	
				Hamm	4395,865	5	95,882	2	
78,666	2				91,880	5	91,897	3	
78,324	5	78,345			91,577	5	91,570	3 di	
77,220	2 u				80,055	3 u	80,05	2 W	
76,206	1			2984,136	79,238	2			V 242/10R
				136/3					Ludwig
75,363	1 u	75,363	2		75,534	3	4375,550	2	
73,935	1				74,918	4	74,940	2	Mn ? 944/4
[ 73,789	1			G: 790					Fuchs
		73,399	1		74,429	3			
		72,181	1 s		73,614	4	73,614	2 U br	
		71,819	2	Druckf.	71,121	4	71,136	2 di	
71,881	3	71,819	2		66,221	3	66,236	2 u	
71,555	4	71,578	6		61,918	2	61,930	1 U	
71,046	1				61,004	2	61,040	1 u	

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	<i>i</i>	Dhein	<i>i</i>	Bem.	Krebs	<i>i</i>	Dhein	<i>i</i>	Bem.
4360,828	3	4360,836	2 u		4241,512	2	4241,517	2 di	
59,440	5	59,447	1 U		38,438	2			
57,168	2				37,258	3	37,344	1	Druckf. ?
56,894	5	56,89	1 U		36,543	1			2824,362
									358/2
53,813	4			III. Ordnung					
				{ 2903,209	33,993	4	33,996	3 di	
				190/2			31,935	1	
		49,600	1		29,986	2	29,990	2 di	
40,422	2			Pb 432/2	28,861	1			
				Klein	27,760	1			
		40,240	1 u		25,105	3	25,105	2	
39,619	5	39,637	6		23,330	1			2815,555
31,233	4	31,250	3						557/4
		26,419	1 u		20,292	1			
20,370	3						20,274	2 di	Mittel von
		13,410	1 s		20,262	1			Kr.: 277
10,073	2	10,080	2				15,519	1 s	Cu-Co 526/1
09,418	3								Hasbach
08,734	1	08,740	2 u		14,869	2	14,873	2	
07,419	2	07,426	2 U		10,093	1	10,095	1	
		06,830	1 s		07,609	2	07,609	2 di	
		04,667	1 s		06,143	1			
		03,236	2		04,057	1			2802,705
03,226	3								710/3
01,007	2								
4297,996	2	4298,990	3	Ca 98,988/6	4198,424	2			
				Holz	95,611	1	4195,614	2	Co-Fe 622/2
92,237	3	92,245	2 di						Burns
90,199	1	90,206	1		94,334	1	94,342	2	
89,476	1			2859,650	93,289	1	93,292	1	
				653/2	92,841	1			Mittel von
87,361	1	87,37	1 W				92,825	2 U	Kr.: 826
85,781	3	85,787	5		92,811	1			
77,258	1	11)		G: 257 <sup>11)</sup>	90,702	5	90,709	8	
76,416	1			2850,944	87,244	3	87,248	3	
				947/3	79,224	3	79,228	3	
76,102	2	76,096	2 U		76,021	1			
		75,069	2 br		70,908	4	70,903	3 u	Co-Fe 906/2
72,992	1	11)		G: 983 <sup>11)</sup>					Burns
70,421	2	70,423	1 u		68,242	1			2778,827
69,335	1								814/1
68,440	3	68,444	2 di		62,166	2	62,180	2 di	
68,026	2	68,031	1 di		58,416	4	58,423	3	
65,041	1				50,431	4	50,442	3 u	
63,743	2	63,738	1 U		46,278	1			2764,186
61,282	1			Mn 294/3					162/3
				Fuchs			42,628	1 R	628/1 UBurns
		59,880	1 U						Co-Fe ?
57,035	1				42,049	1			2761,366
55,730	1	55,729	2 u						371/4
53,615	1			G: 606 ?	39,448	4	39,454	3	
52,296	5	52,303	5		37,808	1			2758,539
49,508	1								535/2
48,196	2	48,190	2		32,151	3	32,11	4 di	br
45,567	2	45,563	2 U				30,538	1 u	
41,882	3	41,886	2 di		28,101	1	28,114	1 u	

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
4125,544	1				4043,898	1			2695,854
23,388	2			G: 386					853/4
22,271	3	4122,277	3 di		43,376	1			G: 359
21,325	10 R	21,329	8 Rc		42,049	1	4042,030	2	
18,769	9 R	18,784	8 Rc		40,800	3	40,803	3	
17,641	1			2745,094	40,630	2	40,643	1 di	Co-Fe 646/1 Burns
				096/4					
14,673	1			G: II. O.	38,912	1	38,915	1	
12,558	1			G? 583	37,201	1	37,207	2	
10,538	6	10,544	9		35,551	6	36,780	1 u	
		10,079	2 di		34,865	2	35,556	6 u	
		09,706	1 d						
08,488	1			G: 483	29,059	1			G: 055
		05,979	1 s		27,041	4	27,044	5	
04,745	3	04,752	3		23,406	5	23,408	4	
04,414	3	04,430	4		22,915	1			G: 908
		00,384	1 s		20,898	7	20,904	7 R	
4097,198	4	4097,219	3		20,171	1			2680,114
95,944	4	95,950	3 u						115/2
94,439	1			G: 442	19,630	1	19,625	1 di	
93,038	2	93,058	2 u		19,299	4	19,300	4	
92,842	3	92,854	3		19,139	1	19,141	2	
92,396	7	92,397	8 R		16,827	1	16,830	2 u	
90,351	2			G: 350	15,969	1			G: 953
88,327	2	88,319	2 di		15,223	1	15,226	2	
86,306	7	86,307	9		13,947	5	13,950	6 br	
85,568	3	85,580	1 di		12,155	2	12,158	2 u	
84,258	1			G: 263	11,099	1	11,098	1	
84,113	2	84,145	1		10,937	2	10,941	1 di	Co-Fe 950/1 Burns
82,606	4	82,606	3						
82,574	2				08,102	1			
77,410	1	77,410	5 di		07,941	1	07,942	2 u	
77,382	1				07,273	1			Fe 274/3 Burns
76,571	3								
76,125	4	76,134	4		03,604	3	03,604	3	
70,568	1				3999,905	3			G: 899
69,540	3	69,562	1 u		99,180	1			2666,170
68,544	6	68,553	6						173/1
68,511	1			G: 424?	98,543	1	98,554	1 di	
66,391	5	66,378	7 R		97,900	9 R	97,909	7 R	
66,372	1				97,051	1			
66,340	1						95,985	1	Co-Fe 989/1 Burns
60,217	3			G: 200					G: 901
58,750	1	58,762	1	Co-Fe 766/1 Burns	95,919	1			
					95,312	10 R	95,312	8 Rc	
58,591	5	58,603	7		94,543	5	94,541	4	
58,181	6	58,188	6		92,301	1			G: 310
57,188	4	57,199	4		91,837	2	91,837	2	
56,952	4	56,979	2 U		91,693	3	91,693	4	
54,609	2	54,627	2		91,544	5	91,549	4 u	
53,909	3	53,928	3				90,575	1	
52,929	4	52,936	5 u		90,315	4	90,307	5	
49,282	2	49,295	3		89,687	1			
47,408	1			G: 405			89,118	1 u	
45,382	8 R	45,397	9 R	11)	88,883	2	88,892	1 u	

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
3987,123	5	3987,121	5		3924,533	1			Ti 528/ Buchholz
85,455	2	85,449	1 di		22,831	4	3922,764	6	
85,090	2	85,089	1 di		21,138	1			2614,092 131/2
[81,511	1			G: 515					
[79,526	6	79,525	6		20,742	5	20,738	4	
78,871	4	78,870	3 u		20,591	6	20,586	2	
[78,654	6	78,656	5		20,143	5	20,144	3	
[77,193	3	77,194	5		19,642	2	19,638	1	
[76,702	1			G: 715	17,108	6	17,127	6 u	Hamm 125/1
75,325	6	75,326	5		15,519	3	15,512	2	
74,729	5	74,732	5 R		15,174	1			G: 150! G: 888
73,550	1	73,561	2	Ni ? 547/7 Hamm	[11,901	2			
					[09,933	6	09,941	7 br	
73,142	5	73,148	7		09,202	1			2606,135 123/2
72,525	4	72,528	7 u						
71,107	1			G: 109	06,299	6	06,296	7	
[69,124	5	69,128	5				05,540	1 s	
[67,150	1			G: 139	04,778	1	04,790	1 u	Ti 783/ Buchholz
65,239	2	65,239	2				04,350	1 s	
65,016	1	65,011	1				04,054	1 u	
61,003	4	61,006	5		04,059	3	02,390	1 s u	
[59,908	1			G: 914			98,499	3 br	Ti 493 Buchholz G: 926 G: 031
[57,935	6	57,935	6 R		3898,497	3			
57,624	2	57,629	2 u		[96,931	2			
56,281	2	56,276	2		[96,023	2			
[54,903	2			G: 898	[94,978	8	94,981	5 R	
		53,612	1 u		[94,084	10 R	94,086	9 R	
52,922	7	52,923	8		93,298	2	93,290	2 u	
52,328	5	52,329	3		93,067	2	93,067	2	
51,737	2	51,733	1 di				92,968	1 u	
50,954	2			G: 946			92,210	1	
		47,300	1 di				92,125	2	
47,134	4	47,132	4		92,120	3	91,692	2 u	
46,637	2	46,637	3		91,692	2			
45,326	6	45,323	9				3890,740	1	
44,953	2	44,950	3 u				90,593	1	
[43,701	2			G: 718?			90,008	1 u	
[43,359	1 Fe?				90,003	1			
[42,701	3	42,704	3 u		85,291	3	85,281	6	
41,742	7	41,735	5 R		85,277	4			
40,894	6	40,895	6				[84,609	8	
38,904	4	38,901	3 u		83,882	1			V 887/1 Ludwig G: 82,665 HL fehlt
37,941	2			G: 941					
35,974	8	35,974	6 Rc		82,665	1			
35,289	3	35,286	2						
34,716	3	34,716	2		81,968	2			
33,919	5	33,921	4		81,903	7 R	81,911	5 R	
33,660	2 Ca?	33,667	8 Rc	Ca ? 674/10 R Holz	81,877	3	81,877	5 R	
							81,011	1	
		33,159	1 u		80,999	2	80,998	1 s	
29,276	4	29,278	3 u		80,854	1	80,839	1 br	
28,921	1			2619,281 275/1	79,947	3	79,913	4	
					78,748	3	78,751	4	
27,566	1				76,838	6	76,840	8 R	
25,160	3	25,161	3		73,971	9 R			



## Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
3873,954	7	3873,957	7 R	950/1 Burns	3805,778	4	3805,777	4	
[73,117	9 R	73,117	9 R		03,942	1			
[71,197	2 R			G: 180	03,045	1			
70,550	3	70,542	6		01,241	2 R	01,233	1 u	
70,523	2				3799,808	1			
66,836	2	66,839	2		98,279	1			2532,186
		63,966	1						167/1
63,608	4	63,607	3		97,465	1			
		63,136	1		97,548	1			
[63,084	2			G: 099	97,043	1			2531,362
[61,169	8 R	61,168	6 R						369/1
58,329	1			2572,219	95,870	1			30,580
				242/2					540/1
		58,300	6						28,959
		57,661	1 u		93,439	1 R			968/3 R
56,789	6	56,799	5						
56,714	1				92,932	1			
51,941	6	51,852	5	Druckfehler	92,490	1			
[50,951	1	<sup>18)</sup> 50,949	6		89,349	1			
[50,107	3	50,104	3		87,470	1			
[49,034	1			G: 026	87,350	1	3787,345	1 s	
[47,392	2 R			G: 404	87,031	1			
		46,053	1 di		86,974	1			
[45,481	10 R	45,474	8 R		83,735	4	83,727	2 u	
45,395	1				82,052	1 R			2521,368
		44,866	1						361/2
[43,974	2			G: 986	79,747	1			
[43,688	4	43,693	5		78,358	1			
[43,380	1			G: 384	78,302	1			
[42,065	6	42,056	6 R		77,553	6	77,540	2 di	
[41,464	5	41,460	5		77,091	2	77,080	1 s	
39,126	1	39,112	1 di		74,610	6	74,601	3 di	
35,911	4	35,902	3		71,851	1			
35,694	3	35,688	3		69,750	1			
35,499	2	35,493	2		69,703	1			
32,907	4	32,900	3		69,504	1			
30,096	1 u			2553,397	69,373	1			2512,915
				370/2					903/1
29,504	1 u			2553,003	66,540	2 R			11,026
				029/2					012/2 R
22 518	1				60,411	4	60,403	2	
		22,339	1		59,699	5	59,687	3	
19,921	5	19,916	3		[57,325	5			G: 332
		18,525	1 u		55,455	7	55,453	6	
[18,230	2			G: 229	54,358	2	54,349	3	
[17,950	4	17,947	4		52,796	3	52,792	1	
[16,876	4	16,876	5		51,632	6	51,632	4	
[16,479	6	16,473	5		49,937	6	49,933	6	
[16,321	5	16,326	5		[47,368	2			G: 396
[14,465	4	14,464	4		[45,524	8	45,501	6 R	<sup>14)</sup>
[13,925	2				[43,634	1			G: 652
[13,286	1	13,290	2 u		40,201	5	40,196	3	
[12,462	4	12,462	5		39,455	1	39,450	1 u	
[11,072	4	11,070	4		[37,795	1			G: 800
[08,107	4	08,106	6		[35,933	7	35,931	6	

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
		3734,867	8	Fe-Co 869/7	3652,537	6	3652,544	4 R	
				Burns	51,252	3	51,259	3	
3734,143	6	34,146	4		50,719	1			G: 711
33,496	6	33,495	5		49,332	7	49,352	6 u	
32,395	7	32,400	8	Fe-Co 398/6	48,135	3	48,140	3	
				Burns	47,660	6	47,663	4 R	
31,279	2	31,275	2		47,392	2			
30,484	7	30,484	7		47,087	4	47,089	4	
28,847	2	28,845	2		45,440	2	45,440	1 di	
28,632	1			G: 620	45,189	3	45,193	2 di	
26,660	4	26,659	2		45,005	1			G: 44,998
25,449	1				43,177	5	43,185	5	
14,962	1				41,786	4	41,786	4	
14,035	1			G: 039			41,673	1 u	
12,519	1				41,371	1			G: 356
12,183	5	12,180	4		41,269	1			G: 261
11,655	3	11,648	2 di		39,442	6	39,445	10	
10,680	1			G: 689	37,626	1			G: 623
08,836	6	08,830	6		37,317	4	37,318	4	
07,479	4	07,470	4		36,718	4	36,717	5	
04,075	7	04,061	4 R				34,949	1	
02,246	6	02,246	7		34,714	5	34,721	7	
3699,020	2	3699,015	1 di		33,331	2	33,333	2	
96,314	1				32,842	6	32,842	9	
95,325	1			G: 327	31,951	6	31,950	3	
94,958	1			G: 957	31,390	7			
93,480	5	93,479	5				31,340	4	
93,364	2	93,364	2		29,887	1	29,886	1 u	
93,111	5	93,115	5		29,611	2			G: 623
91,640	1			G: 646	28,680	1			
91,271	1			G: 276	28,226	1	28,228	2 u	
90,724	5	90,721	4		27,809	8	27,807	8 R	
86,488	3	86,480	2		26,766	1			G: 768
84,969	2	84,956	2		26,486	1			
84,895	1			G: 895	26,007	1	26,019	2	
84,479	7	84,479	3 di		24,956	6	24,955	6	
83,054	7	83,052	8 br		24,337	5	24,336	4	
81,221	2			G: 213	21,218	1	21,222	1	
78,396	1			G: 392	21,100	1			
77,980	1				20,420	4	20,420	4	
76,554	6	76,558	8		19,285	1			
74,735	1			G: 716	18,005	2	18,006	2	
		74,145	1		15,389	4	15,391	5	
70,036	3	70,038	2	Co-Fe 035/2	13,511	1			G: 509
				Burns	13,129	1			
		64,094	1				12,743	3	
63,989	1 u			G: 988	11,704	4	11,704	7	
62,157	6	62,162	6				10,464	4 R	
60,693	2	60,696	1 u		09,761	2	09,764	3	
60,335	1			G: 326	08,314	2	08,317	2 br	
57,919	3	57,919	2		07,173	1			G: 165
56,964	4	56,965	4		06,259	1			G: 272
55,864	1			Cu? 865/2	05,363	3	05,367	4 R	
				Hasbach	05,015	4	05,013	4	
54,439	4	54,445	4		04,470	4	04,469	2	

## Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
3603,876	1			G: 881	3551,659	1	551,663	2	
[ 03,574	2			G: 561	[ 50,593	6 R	50,599	5 R	
[ 02,081	8 R	3602,081	5 R		[ 48,827	1			G: 818
[ 00,809	3	00,807	3		[ 48,444	6	48,450	7	
[ 00,287	2			G: 279	[ 46,705	5	46,707	4	
3596,668	2			G: 670	[ 45,692	1			+
[ 96,514	5	3596,514	3		[ 45,035	1			G: 032
[ 96,077	1				[ 43,260	7	43,268	7	
[ 94,873	8 R	94,860	5 R		[ 42,976	1	42,976	2 di	
[ 93,085	2			G: 076	[ 42,510	1	42,517	2 u	
[ 91,749	4	91,749	3		[ 41,498	1			G: 489
[ 89,318	2	89,320	2		[ 37,726	1	37,793	2	15)
[ 88,971	2			G: 968	[ 34,772	4	34,772	4	
[ 87,185	9 R	87,188	7 Rc		[ 33,361	7 R	33,363	6 R	
[ 86,075	3	86,082	4 di		[ 31,606	2			G: 595
[ 85,805	3	85,803	3 di		[ 30,792	1			G: 794
[ 85,153	8 R	85,159	4 R		[ 30,551	1	30,553	2	
[ 84,796	7	84,796	3 di		[ 29,811	7	29,815	8 Rc	
[ 84,310	1			G: 361	[ 29,030	6 R	29,037	4 R	
[ 83,363	2				[ 27,942	3	27,952	4	
[ 81,879	3	82,976	2 u		[ 26,847	10 R	26,856	9 R	
[ 79,550	1	81,878	3		[ 25,876	2	25,880	3	
[ 79,027	5	79,029	3		[ 25,191	2 u			G: 198
[ 78,907	5	78,904	3		[ 23,701	5	23,706	5	
[ 78,071	4	78,077	3		[ 23,436	7 R	23,438	4 R	
[ 77,677	2	77,684	1 u		[ 22,851	4	22,856	3 u	
[ 77,256	3	77,260	2		[ 21,741	3	21,740	3	
[ 76,748	2			G: 748	[ 21,565	9 R	21,572	5 R	
[ 75,357	7 R	75,361	6 Rc		[ 20,086	10 R	20,087	4 R	
[ 74,961	6 R	74,964	5 Rc		[ 19,805	2 u			G: 805
[ 73,598	1			G: 570	[ 18,350	9 R	18,353	6 Rc	
[ 73,185	2			G: 174	[ 16,675	2	16,675	2	
[ 69,377	9 R	69,382	6 Rc		[ 16,587	2			G: 591
[ 68,427	2	68,428	2		[ 16,429	2			G: 396
[ 67,937	2			+	[ 14,398	1 Rbr	13,928	2	
[ 66,732	2			G: 735	[ 13,483	8 R	13,483	4 R	
[ 64,953	10 R	64,955	5 R		[ 12,640	8 R	12,643	4 R	
[ 64,643	1	64,644	2		[ 11,597	1			G: 602
[ 64,133	3	64,143	3 u		[ 10,892	1			G: 884
[ 63,179	2			G: 171	[ 10,419	9 R	10,419	4 R	
[ 62,919	3	62,919	5		[ 09,847	10 R	09,844	4 Rc	
[ 62,678	2			G: 675	[ 08,671	1			G: 664
[ 62,101	3	62,100	4		[ 06,319	10 R	06,315	6 Rc	
[ 60,895	10 R	60,896	4 R		[ 05,141	2	05,132	3 u	
[ 60,305	3	60,304	2 di		[ 04,736	3	04,734	4	
[ 59,593	1	59,597	2		[ 04,375	1			G: 368 <sup>16)</sup>
[ 59,118	1			G: 115	[ 04,089	1			G: 034
[ 58,780	6	58,780	4 di		[ 03,988	1			G: 987
[ 57,983	1	57,980	2		[ 03,716	3	03,715	3	
[ 54,498	1			G: 490	[ 02,283	8R br	02,998	2 d	
[ 53,161	3	53,165	3		[ 02,281	5 R	02,281	5 Rc	
[ 52,985	6	52,987	6		[ 01,730	2 u			G: 532 <sup>17)</sup>
[ 52,714	5	52,719	3		[ 00,490	1			G: 430
[ 52,367	1			G: 368	3498,435	1			

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
3496,806	4 R	3496,795	4 u br		3453,511	10 R br	3453,513	6 Rc	
96,682	5	96,682	2 R		52,331	2	52,334	2 u	
96,072	2	96,070	3		51,755	1			G?: 785
95,685	10 R	95,685	6 R		51,170	1			G: 168
94,950	1			G: 934	50,892	1			G: 898
93,950	1	94,315	1				49,704	2 u	
92,493	1			G: 937	49,443	9 R	49,443	6 Rc	
91,987	2			G: 484	49,173	8 R	49,171	6 R	
91,322	8	91,993	2 u		48,358	2	48,362	2 u	
90,739	6	91,324	3 R				47,983	1 di	Co-Fe 989/1b
89,405	9 R	90,741	3 R						Burns
		89,406	5 Rc				47,802	2 u	
		87,956	1 di		47,283	2	47,281	3	
87,717	4	87,719	3		46,090	4	46,081	4 u	
		87,440	1 u		45,439	1	45,445	1 u	
87,118	1			G: 117	45,332	1			G?: 366
85,700	2	85,705	2		44,648	1			G: 643
85,375	7	85,346	7 u		43,645	7 R	43,646	3 R	
85,159	1			G: 157	43,198	4	43,192	4	
83,416	8 R	83,415	3 R		42,922	3 R	42,924	4 R	
83,144	1	83,147	2		41,935	1 R br			G: 924
		82,590	1 di		41,151	2	41,146	3 u	
81,683	2			G: 675	38,907	41	38,904	4 u	
80,021	4	80,023	2 di		38,706	2	38,710	3 di	
79,579	1			G: 589	37,690	2 u			G?: 470
78,744	5	78,745	4		37,453	1			
78,565	4	78,563	4		36,961	2	36,965	2 u	
77,851	3	77,853	3 u	Co-Fe 850/2	35,753	1	35,755	3 u	
				Burns	35,149	1			G: 751
76,365	2 R	76,366	4 u		34,758	1			
76,002	1			+	33,037	7 R	33,043	6 R	
74,532	4	74,536	3				32,841	2	
74,018	10 R	74,019	9 Rc	eingelagert in	32,319	1	32,317	2 di	
		74,000	1		31,576	5 R	31,579	3 R	
73,447	1	73,455	1				30,900	1 u	
72,713	1	72,712	1 u				30,810	1 u	
72,193	1	72,196	1		29,700	1	29,702	3 u	
71,390	5	71,382	6 u		28,765	2	28,764	3 u	
69,688	1	69,683	2 u		28,219	5	28,226	8 u	
68,984	3	68,983	4 u		27,770	1	27,777	2 u	
68,601	1	68,594	2 u		26,453	2	26,454	2 u	
67,262	1			Ti 265			25,758	1 u	
				Buchholz	24,504	4	24,506	4	
65,792	10 R	65,796	6 Rc		22,891	3	22,896	3	
64,545	1			G: 540	22,774	1	22,776	2 u	
63,499	1	63,496	3		22,497	1			G: 498
62,809	10 R	62,807	6 Rc		21,628	2	21,627	3	
61,178	5	61,170	6 u				21,346	3 u	Co-Ni 339/3
60,726	1	60,732	2				21,029	1	
58,028	1	58,040	2 di		20,788	5	20,790	4	
56,932	4	56,936	3		20,482	3	20,482	2	
56,523	1	56,525	1		18,861	1			G: 860
		56,445	2 u		17,801	3	17,796	4	
55,232	4	55,236	3 R		17,675	3	17,678	3	
54,236	1	54,231	2 u				17,353	1 d	

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.					
3417,152	9 R	3417,158	4 R	G: HL fehlt	3374,899	1	3374,308	6	G: 904					
16,431	1	15,778	1 di		74,289	2		73,974		5				
15,523	2		15,527		3	73,955		2		73,232	6			
			14,738		5 R	73,218		3		71,249	1			
12,630	8 R	12,636	3 R		71,237	1		71,014		2				
12,335	8 R	12,335	4 R		70,312	4		70,330		5				
10,888	2	09,645	2		G: 878	68,777		1		68,575	3 r	G: 782		
09,643	2		09,176		4 R	68,552		1			67,114		4 R	
09,170	10 R		08,887		2 u	67,099		6			65,023		2	
08,882	1	05,120	7 R		G: 814	65,002		1		64,900	1 u	G: 466		
06,837	2 Rbr			02,061	4 R	Ti 358/ Kilby	64,901	1	64,266	3				
05,111	10 Rbr	02,072	2 u			64,465	1	63,743	2	63,768	3 u			
03,353	1	01,910	3	63,251	2	62,785	3	63,272	3 u					
00,795	1	01,609	2	+	62,785	3	61,549	4 Ni	62,804	6 u				
		3399,131	1		00,468	2	61,549	4 Ni	61,278	3	Ni 557/5 R Hamm			
97,071	1	3398,820	6	G?: 049	61,261	1	61,102	2 u		G?: 104				
					61,083	1	60,879	1	G?: 869					
					59,844	1	59,279	3	59,059	1	59,085	3		
					59,059	1	96,452	2	57,994	1	58,016	3		
					57,994	1	15)95,378	10 R	56,830	2	56,861	3 u		
					56,830	2	94,902	3	56,468	3	56,473	8		
					56,468	3	+	HL = Ni	56,049	1	55,931	1	55,950	2
					56,049	1			55,105	1		55,122		3
					55,931	1	90,797	5	54,375	5	54,386	6 R		
					55,105	1	90,404	6	54,207	1	54,218	3 u		
G: 845		88,488	2	G: 691	52,700	1	53,356	1 br	G: 698					
G: 691				88,175	9 R	52,700	1	51,549		5 u				
88,151	4	87,695	2	G: 890	51,533	2	51,549	5 u	Co-Ni 384/1 Hamm					
87,042	1	87,063	2		51,138	1	50,381	2 u						
86,902	1	85,558	3 u	G: 457	49,773	1	49,528	2 u	G: 780					
86,471	1			85,227	9 R	49,507	1	49,228		2 u				
85,529	1	83,914	5	Ag 897/10 R Frings	49,209	1	48,120	5	G: 595					
85,197	4	82,071	1		48,597	1	47,582	3 u						
83,885	2	81,499	7	Ni 885/4 R Hamm	48,106	4	46,940	10 u	G: 432					
82,866	1	78,752	6		47,560	1	46,423	1						
82,040	1			78,368	5 u	46,922	3	46,299	1	G: 249				
81,479	2	77,060	8 R			46,423	3	44,211	1					
80,865	1 Ni?	77,922	2	Mittel von Kr. 750	44,211	1	45,146	1						
78,747	3	76,922	2	44,211	1	44,230	2 di	43,530	1					
78,754	2	76,217	5							42,702	5	42,718	6	
77,048	4	75,238	1	42,549	1	42,567	2 u	42,567	2 u					
		76,192	2	75,238	1	41,940	3	41,960	4					
					41,333	3	41,348	4						

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
3339,775	4	3339,788	6 u		3294,529	2	3294,537	4	
38,530	1	38,526	3		94,091	1	94,097	2	
37,152	3	37,175	4		93,872	1	93,860	4	
36,188	1			+	93,208	2	93,214	4	
35,798	1			G: 806	92,059	2	92,078	3	
35,047	1			G: 045			87,823	2	
34,139	6	34,151	5 R br		87,565	1	87,569	4	
		33,688	1 di		87,189	3	87,190	7	
33,379	3	33,390	5				86,552	2	
32,468	1			G: 472			85,884	2	
		61,688	2 u		85,099	1	85,097	2	G: o87?
31,139	1			G: 137	83,785	1	83,781	6	
29,471	2	29,478	5 u		83,446	3	83,452	10 R	
29,009	1	29,020	3 u		83,325	2	83,324	6	
28,645	1			G: 643			82,688	2	Co-Ni 701/3 Hamm
28,197	2	28,215	4 u				82,226	2	
26,980	5	26,980	6 u				82,041	2	
26,556	1	26,566	4				81,820	2	G: 805?
25,233	4	25,240	6	Ti? 232	81,818	1	81,581	2	
				Buchholz	81,584	1	80,677	4	
23,850	1			G: HL fehlt!	80,671	1	79,250	5	
23,582	1			G: 571	79,251	2	78,840	7	
22,298	5	22,318	4	Co-Ni 316/5 Hamm	78,851	2	78,102	3	
					78,101	1	77,660	4 u	
		22,206	10		77,670	1	77,306	7	
21,903	1	21,920	4		77,308	2	76,476	6	Co-Fe 477/3 Burns
21,121	1			G: 127	76,471	2			
19,812	3	19,830	7				72,410	2	
		19,563	2				71,778	4 R	
19,467	3	19,480	10		71,776	3	70,190	4	
19,148	2	19,160	8		70,183	1	68,890	2	
18,398	1	18,404	5		68,884	1	68,003	1 u	
		15,671	8 r	Co-Ni 668/7 Hamm	68,004	1	65,350	6 R	
					65,344	1	64,842	6	
15,029	2	15,035	4 r		64,837	3	64,718	3	Co-Fe 716/2 Burns
14,333	1	14,345	2						
14,062	3	14,077	9						
13,108	2	13,122	4		63,204	2	63,210	5	
12,827	1	12,838	5		62,423	1	62,434	2	
		12,264	2		60,810	2	60,817	7 R	
12,142	3	12,153	8				60,280	2	Co-Fe 276/2 Burns
		09,018	1						
08,805	2	08,807	6		59,844	1	59,852	2	
		08,688	1		58,414	1			Mn 417/4 Fuchs
08,483	2	08,494	5						
		07,468	2		58,018	2	58,025	8	
07,150	3	07,154	7		54,19	5	54,201	10 R	
05,727	2	05,732	4				53,416	1	
05,108	2	05,110	5				51,640	2	
04,786	1	04,790	4		51,630	1	50,745	3	Co-Ni 749/3 Hamm
04,114	2	04,119	3						
03,871	2	03,880	6				50,332	2	
		02,781	1		49,987	3	49,994	7	
3298,669	4	3298,674	8				48,460	2	
		97,032	1 u		47,167	5	47,176	7 R	

## Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
3246,985	2	3246,993	5		3169,758	3	3169,766	8	
		45,751	2		68,045	2	68,053	9	
45,538	1			G: 544	61,645	2	61,650	5	
43,823	5	43,840	8 R		59,652	4	59,660	6 R	
43,470	1	43,580	3	Druckfehler	58,754	5	58,769	6 R	
41,535	1	41,547	2				58,458	1	
		40,898	1	Co-Mn 897/1 Fuchs	57,152	1	58,293	1	G: 175?
		39,256	1		54,778	4	54,785	7	
		38,947	1		54,665	2	54,675	7	
38,620	1	38,630	1				54,387	1	
37,011	3	37,028	7				53,692	1	
		35,785	2		52,693	5	52,702	6	
35,526	3	35,535	7				52,120	1	
35,416	2	35,423	1		50,809	1	50,814	2 u	
		34,130	2		50,642	1	50,66	2 U	
		32,890	9		49,294	4	49,304	6 R	
		28,100	3	Co-Fe 099/2 Burns	47,051	5	47,060	7 R	
					45,004	1	45,013	2	
		26,995	6 R				43,812	1 u	
		25,026	4	Co-Ni 030/5 Hamm	40,707	1	40,715	2	Co-Ca 720/2u Holz
24,625	2	24,636	7		39,940	6	39,943	7 R	
		23,147	2		38,885	1	38,893	1	
19,143	3	19,155	6				37,750	5	
18,993	1	19,002	1 Ubr		37,442	1	37,454	4	
17,817	1			Ni 828/5 Hamm	37,314	5	37,325	6 R	
					36,990	1	36,997	2	
		16,993	2 U		36,717	2	36,721	5	
15,333	1	15,334	2		32,203	1	32,212	2	
10,213	3	10,220	6				31,825	2	
		05,880	2 U		29,469	1	29,478	5	
03,023	2	03,030	3		28,989	1	28,997	3	
		3199,912	1		27,234	2	27,244	5	
3199,315	2	99,325	3		26,704	1	26,710	4	
98,657	2	98,664	6		26,482	1	26,485	2	
		96,423	1		21,549	4	21,560	4 R	
		95,573	1	Co-Ni 577/2 Hamm	21,407	4	21,414	4 R	
							19,154	1	
93,158	2	93,162	5		18,614	1	18,630	1	
92,217	2	92,224	3		18,236	2	18,240	2	
		91,993	1		13,467	3	13,470	5	
91,294	1	91,300	5		11,328	1	11,333	3	
		90,910	1		10,812	2	10,817	4	
89,747	2	89,756	5		10,016	2	10,010	4	
88,364	3	88,371	7		09,502	2	09,504	4	
86,339	2	86,346	6		07,537	1	07,538	2	
85,947	1	85,950	5		07,037	1	07,041	3 br	
82,116	3	82,122	7		06,127	1	06,136	1	
80,260	1	80,280	3		05,916	1	05,920	2	
		79,825	1		05,455	2	05,457	2	
77,259	3	77,266	7		03,983	2	03,990	2	
74,900	2	74,905	7		03,732	2	03,735	4	
74,127	1	74,136	3		02,398	2	02,400	3	
		73,140	1		3099,652	1	3099,660	2	

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
3098,182	1	3098,195	4	Co-Fe 191/3	3017,531	4	3017,552	5 R	
				Burns	17,243	1	17,261	3	
96,677	1	96,698	2		15,677	1	15,691	3	
96,396	1	96,400	2	Co-Mn 396/1			14,919	1	Co-Fe 919/2
				Fuchs					Burns
95,707	1	95,710	2		13,577	3	13,598	5	
90,244	2	90,250	4				06,523	1	
89,591	3	89,593	5				05,989	2	
88,669	1	88,676	1 br		05,750	2	05,768	4	
87,796	2	87,802	2		00,535	3	00,554	5	
86,770	4 R	86,778	6 R				2999,714	1 br	
86,392	2	86,397	4				96,945	1	
82,835	1	82,842	2 br				96,558	2 br	
82,609	3 R	82,614	5 R				95,940	1 u	
79,391	2	79,390	4				95,248	1	
73,507	2	73,520	4		2995,137	1	95,155	4	
		72,681	1		98,571	4 R	89,599	6 R	
72,331	4 R	72,346	5 R				87,654	2	
71,942	2	71,954	5		87,144	3 R	87,172	5 R	
70,838	1	70,855	2				86,004	1	Co-Mn 009/1
		70,755	2						Fuchs
		70,550	1		84,121	3	84,136	3	Co-Ni 129/4
		69,032	1						Hamm
64,351	3	64,375	5		82,254	2	82,265	3	
62,178	2	62,198	4				78,950	1 u	
		61,983	1		78,010	2	78,016	2	
61,806	4 R	61,825	5		77,463	1	77,468	1	
		61,019	2		75,462	2	75,473	1	
60,036	2	60,051	6				71,368	1 s	
		56,670	1		69,612	1	69,617	1 br	
54,704	1	54,724	2		57,671	3	57,681	3 br	
		54,136	2		55,380	3	55,387	3	
		53,887	1		43,490	1	43,498	2 u	
		50,938	3				42,630	1 s	
50,481	2	50,500	3				36,551	1	
48,867	5	48,892	6		29,505	4	29,516	4	
48,094	1	48,112	2		28,804	3	28,819	3	
44,993	1	45,008	2	Ni 012/4			27,076	1	
				Hamm	27,661	4	27,672	4	
43,987	8 R br	44,007	8 R		19,546	3	19,560	2	
42,466	4	42,482	6				16,041	1	
40,800	1	40,809	2				11,970	1	
39,552	1	39,560	4		11,546	1	11,560	1	
38,297	1	38,304	2		07,661	1	07,670	1	
34,420	3	34,426	6				07,465	2	Co-Ni 462/3
31,853	1	31,860	2	Co-Ni 869/3					Hamm
				Hamm			05,576	1	
		28,186	1				05,496	1	
26,368	2	26,366	4		04,287	2	04,290	1	
		24,348	1		03,190	2	03,199	3	
		23,580	1		2899,811	2	2899,820	4	
22,363	2	22,364	3 br				95,890	1 u	
		21,562	2	Co-Fe 562/2	95,474	1	95,483	3	
				Burns	95,329	2	95,338	1 u	
20,631	1				92,243	1	92,248	2 u	



## Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
2886,434	1	2886,448	5		2785,910	2	2785,912	3	
		85,307	1				82,270	1	
		84,074	1 s		78,814	1	78,830	3	
		83,61	1 U		75,578	2	75,583	2 br	
82,207	2	82,221	2		75,173	1	75,184	2	
		81,585	10	Si ?	74,960	2	74,964	2	
79,616	2	79,625	2		72,705	1 u	72,707	1	
78,554	3	78,560	3		72,560	1	72,565	1 u	
72,479	2	72,490	3		71,705	1	71,710	1	
67,468	1	67,471	1 u		68,690	2	68,696	2 u	
65,490	1	65,499	2				68,300	1 u	
		63,536	1 u		66,218	3	66,225	4	
		62,768	1 u		64,162	3	64,193	4	Druckfehler
62,601	2	62,610	4		63,068	1			
61,346	2	61,361	2 r		61,371	4	61,375	3	
59,653	2	59,660	2		58,535	2	58,540	1	
52,101	1			Mg ?	52,068	2	52,073	2	
50,947	3	50,956	2		50,141	2			Ti 144/ Buchholz
50,042	4	50,051	3				46,042	1	
42,382	2	42,388	3		46,035	2	45,108	4	
37,151	4	37,158	3		45,096	4	40,470	3	
34,424	3	34,425	1		40,461	4	32,853	1	
33,917	3	33,928	1		32,846	1	31,116	4	
28,477	2	28,480	1		31,110	3	28,768	1	
26,810	1	26,809	2				22,112	1	
		25,240	1		22,105	2	19,590	1	
25,149	2	25,152	1		19,586	2	15,993	3	
24,358	2 Cu ?	24,363	1		15,984	3	08,818	1	
23,652	1	23,649	1 u		08,810	2	05,857	3 u	
21,744	1	21,747	2		05,850	2	05,416	1	
19,995	4	20,003	3		05,410	1	00,298	1	
		19,170	1		00,294	1	2696,497	1	Ni-Co 495/2 Hamm
18,593	3	18,596	2				95,853	4	
15,551	5	15,557	4		2695,849	2	94,680	2	
14,977	2	14,979	2		94,675	2	94,407	2	
		12,447	1		94,406	1	92,740	1 u	
11,529	2	11,526	2				92,479	1	
11,126	2	11,126	2		85,342	3	85,340	3	
10,860	1	10,858	1		80,115	2	80,109	2	
		05,088	1	Co-Ni 081/1 Hamm	79,762	3	79,758	2	
04,106	1			G: 114	75,985	3	75,987	4	
				HL = Mg			75,554	1 u	
03,774	3	03,775	3		73,924	2	73,925	2	
		02,280	1 s				69,584	1 u	
		2799,688	1 u	Ni-Co 651/4 Hamm	66,173	1	66,450	1	
		98,661	3		66,167	1 s	63,531	4	
2797,077	2	97,086	2		63,530	2	61,718	1	
96,231	3	96,236	3		61,716	1	53,718	1 u	
		95,827	1		53,722	1	50,271	4	
92,433	2	92,442	2		50,268	2	49,940	3	
91,006	2	91,016	2		49,933	3	48,648	4	
90,284	1 u	90,287	1 u		48,650	3	46,420	4	
		87,022	1		46,418	2			

Fortsetzung der Haupttabelle.

Krebs	i	Dhein	i	Bem.	Krebs	i	Dhein	i	Bem.
2644,778	2	2644,780	2		2616,262	2	2616,265	1	
42,878	2	42,890	1 v		15,331	2	15,339	1	
40,212	1	40,211	1		14,340	1			
		39,920	1		14,131	2	14,132	2	
		36,379	1				13,900	1	
		31,215	1 u		13,500	1	13,501	1	
29,969	2	29,977	2		10,775	2	10,770	1	
28,770	1	28,770	1				08,915	1	
27,638	2	27,641	1 br		06,123	2	06,128	1	
27,043	1	27,041	1		00,991	2	00,991	2	
		26,122	1 s		2599,206	2	2599,211	2	
		24,801	1				96,000	1	
23,744	2	23,752	2		95,222	1	95,230	1	
22,433	1	22,434	2		94,174	2	94,176	1 s	
22,245	1	22,252	1				93,093	1	
22,058	1	22,064	3				92,578	1	
19,275	1	19,279	2		91,703	2	91,702	1	
17,854	2	17,865	1		90,605	3	90,606	2 br	

Frühere Messungen im Co-Spektrum.

Dhein	i		i	N. N.	Dhein	i		i	N. N.
2648,722	5	2648,721	1	Hamm	3412,636	3 R	3412,634	1 s	Vahle
2797,086	2	2797,085	1	Fuchs	17,158	4 R	17,157	1 s	"
2881,585	10	2881,586	1	Vahle			,162	1	Burns
		,594	8	Frings	33,043	6 R	33,044		Hamm
		,588		Klein			,040	1 s	Vahle
		,583		Arnolds	43,646	3 R	43,646	1	"
		,584		Grünter			,645	1	Burns
2989,599	6 R	2989,598	1	Ludwig			,650	1	Hamm
48,892	6	48,895	1	Hamm	49,171	6 Rc	49,172	1	Burns
3113,470	5	3113,468	2	Hasbach			,175		Hamm
3210,220	6	3210,221	1	Burns			,172	1 ss	Vahle
76,476	6	76,477	3	"	49,447	6 Rc	,447	1	Burns
34,151	5 R	34,152	1	Hamm			,446		Hamm
46,940	10 u	46,942	2	Burns	53,513	6 Rc	53,518		Hamm
50,381	2 u	50,384	1	Hamm			,513	1	Vahle
54,386	6 R	,380	1	Burns	55,236	3 R	55,235	1 br	Burns
55,122	3	,126	1	"	62,807	6 Rc	62,808	1	"
62,804	6 u	,808	2	"			,808	1	Vahle
85,227	9 R	,228	1	Hamm	85,346	7 u	85,344	6	Burns
		,231	1	Burns	89,406	5 Rc	89,401	1	Vahle
88,175	9 R	,174	1	"	95,685	6 Rc	95,684		Hamm
		,175	2	Hamm	96,682	2 R	96,679	1	"
95,378	10 R	,377		"	3502,281	5 Rc	3502,281	1	Vahle
		,382	1	Burns			,289	1	Fuchs
3405,120	7 R	3405,122		Hamm			,285		Hamm
		,117	1 s	Vahle	06,315	6 Rc	06,317		"
09,176	4 R	,177		Hamm			,314	2	Vahle
		,179	1 s	Vahle	09,844	4 Rc	09,842		Buchholz
12,335	4 R	,335	2	"			,849	1 s	Vahle

## Frühere Messungen im Co-Spektrum (Fortsetzung).

Dhein	<i>i</i>		<i>i</i>	N. N.	Dhein	<i>i</i>		<i>i</i>	N. N.
3512,643	4 R	3512,640	1	Vahle	3755,453	6	3755,447		Hamm
		,643		Hamm	3808,106	6	3808,102	I	"
13,483	4 R	13,483	2	"	54,474	8 Rc	54,473	I	Burns
18,353	6 Rc	18,351	1	"			,477	I s	Vahle
		,353	I s	Vahle	73,957	7 R	73,950	I	Burns
20,087	4 R	20,088	I s	"	3906,296	7	3906,295	I	Hamm
		,085		Hamm	17,127	6 u	17,125	I	"
26,856	9 R	26,853		Vahle	40,895	6	40,885	4	Burns
		,854		Hamm	41,735	5 R	41,730		Hamm
29,037	4 R	29,039		"	95,312	8 Rc	95,312	I	Burns
		,040	I s	Vahle			,305		Hamm
29,815	8 Rc	,816	4	Burns	4020,904	7 R	4020,893		"
		,812		Hamm	27,044	5	27,029		"
43,268	7	43,256		"	92,397	8 R	92,396	2	Fuchs
84,796	3 di	84,788	2	Burns	4121,329	8 Rc	4121,326	I	Burns
3683,052	8 br	3683,056	4	"	4549,669	7 br	4549,663	I	Hamm
90,721	4	90,728	2	"	54,045	4	54,037	I s	Vahle
3732,400	8	3732,398	6	"					

## Tabellen der Verunreinigungen.

Bei Linien mit gleicher Intensität bei verschiedenen Elementen steht die Frage der Zugehörigkeit offen.

## Nickel.

Dhein	<i>i</i>	Hamm	<i>i</i>	Dhein	<i>i</i>	Hamm	<i>i</i>
2696,497	1	2696,495	2	3101,877	4	3101,881	8 R
2798,661	3	2798,651	4	14,129	3	14,128	6
2802,280	5	2802,278	3	34,101	6	34,106	10 R
05,088	1	05,081	1	45,701	1	45,704	4
21,296	2	21,296	4	81,746	1	81,750	3
34,556	1	34,550	3	84,367	1	84,372	4
2907,465	2	2907,462	3	95,573	1	95,577	2
43,920	3	43,922	6	97,115	3	97,121	4
81,652	2	81,652	6	3217,830	1	3217,828	5
84,136	3	84,129	4	21,655	3	21,661	4 R
2991,109	1 u	2991,103	3	25,026	4	25,030	5 R
92,601	3	92,597	6	26,995	6 R	26,992	3
3002,491	5 R	3002,492	10 R	34,654	4	34,658	5 R
03,627	5 R	03,628	9 R	43,062	4	43,064	8 R
12,007	5 R	12,007	9 R	49,438	1	49,440	2
19,147	3	19,150	5	50,745	3	50,749	3
31,860	2	31,869	3	71,106	3	71,118	4
37,932	6	37,940	9 R	82,688	2	82,701	3
45,008	2	45,012	4	3315,671	8	3315,668	7 R
50,820	5	50,828	10 R	20,260	5	20,259	5 R
54,318	4	54,317	8 R	22,318	4	22,316	5
63,418	1 br	63,417	3	61,560	6	61,557	5 R
64,624	3	64,626	6	65,772	3	65,771	4 R
80,752	2	80,758	6	66,172	3	66,169	5 R
97,112	3	97,120	5	67,892	1	67,892	2
3101,559	7	3001,563	8 R	71,992	6	71,995	5 R

Nickel (Fortsetzung).

Dhein	i	Hamm	i	Dhein	i	Hamm	i
3374,221	3	3374,228	4 R	3551,539	2	3551,539	4
74,632	3	,637	5	53,480	2	,483	4
80,578	8 R	80,573	10 R	61,754	1 s	,752	4
80,882	5	,885	4 R	66,374	5 R	,373	10 R
91,051	5 R	91,051	7 R	71,873	6 R	,871	7 R
92,991	6 R	92,993	10 R	87,931	1	,928	5
01,160	1 u	01,164	3	97,701	3 R	,699	7 R
09,573	1	09,579	5	3602,274	1	3602,278	5
13,482	3	13,478	5 R	19,390	10 R	,391	10 R
13,938	1	,943	3 R	70,424	1	,424	5
21,346	3 u	,339	3	3736,814	2	3736,811	7
23,708	2 R	,713	8 R	75,573	3	,562	9
37,279	2 R	,283	6 R	83,533	3	,521	8
46,260	2 R	,263	10 R	3807,148	5	3807,135	8
52,892	2 R	,891	6 R	31,690	3	,685	6
58,468	3 R	,467	10 R	3972,169	1	3972,157	4
61,656	3 R	,660	10 R	73,561	2	,547	7
67,508	1	,505	5	4077,720	1	4077,724	1
69,483	3	,484	5	4331,649	1 u	4331,638	6
72,553	3 R	,545	7 R	4648,653	2	4648,656	7
83,786	5 R	,776	6 R	4714,425	2 U	4714,419	9
85,894	1	,892	5	4886,992	1 u	4886,997	3
92,963	6 R	92,965	10 R	4918,370	1	4918,366	4
3500,853	4	3500,852	6	67,554	1	,551	1
02,620	3 R	,604	4	84,124	2 U	,123	8
07,694	1	,695	4	5017,611	2	5017,608	7
10,338	3 R	,340	7 R	35,355	2 U	,361	10
15,056	6 R	,057	9 R	5115,425	2	5115,428	8
19,774	3	,776	6	37,096	1	,098	8
24,539	5 R	,542	10 R	5588,742	4	5588,743	10
48,190	3	,189	5	5892,844	1	5892,882	9

Eisen.

Dhein	i	Burns	i	Dhein	i	Burns	i
2716,230	1 su	2716,226	3	3631,466	4 R	3631,464	6 R
3014,919	1	3014,919	2	70,038	2	70,035	2
21,562	2	,562	2	3724,887	8	3724,869	7
98,195	4	,191	3	58,241	2	,243	7 R
3193,222	1	3193,214	4	63,792	1	,792	6 R
3227,760	2	3227,756	4	3995,985	1	3995,989	1
30,721	1	,726	3	4001,941	1 di	4001,950	1
48,519	1	,520	2	40,643	1 di	,646	1
60,280	2	,276	2	58,762	1	,766	1
3379,021	3	3379,024	4	4142,628	1 R	4142,628	1 U
13,137	3	,140	7	70,903	3 u	,906	2
3447,983	1 di	3447,989	1 br	95,614	2	,622	2
64,917	1 u	,914	1	4254,336	3	4254,338	2 Fe Cr
77,853	3 u	,850	2	4579,352	2 U	4579,344	1 u

Mangan.

Dhein	<i>i</i>	Fuchs	<i>i</i>	Dhein	<i>i</i> '	Fuchs	<i>i</i>
2914,611	2	2914,62	8 U	3833,867	1 -	3833,864	6
33,062	1	,066	6	4018,102	1 di	4018,108	8
86,004	1	,009	1	30,761	6	,760	6 R
3035,355	1 su	3035,365	2	33,074	6	,074	8 R
44,567	1 u	,573	4	34,491	5	,489	8 R
96,400	2	,396	1	41,366	3	,366	8 R
3212,894	1	3212,897	6	48,761	2	,760	4
28,100	3	,099	5	55,554	2	,553	8
40,614	1 s	,624	3	79,253	1	,245	6
40,898	1	,897	1	79,440	3 di	,428	6
56,140	1	,141	4	82,949	1	,947	6
58,421	2	,417	4	83,638	1	,639	6
64,718	3	,713	4	4374,940	2	4374,944	4
3330,679	1 s	3330,676	4	4457,04	1 U	4457,041	6
3809,599	1	3809,599	6	4727,47	1 sU	4727,462	6
23,510	1 s	,515	4 R	6021,795	2 u	6021,787	10
23,897	1	,896	4				

Calcium.

Dhein	<i>i</i>	Holz	<i>i</i>	Bem.	Dhein	<i>i</i>	Holz	<i>i</i>	Bem.
3140,715	2	,720	2 u		4425,446	3	,449	10 R	
58,870	1	,866	6		34,964	5	,963	10 R	
79,346	2 u	,333	10 R	345 Arnolds	35,684	2	,682	8 R	
3933,667	8 Rc	,674	10 R	663/2 Burns	54,781	4	,781	10 R	
				663/1 Fuchs	55,887	2	,893	8 R	
68,473	6 R	,479	10 R	473/2 Burns	5188,85	1 U	,854	6	
4226,729	8 R	,728	10 R		6162,184	5	,196	10 R	
83,006	4	,006	8 R		69,082	1 u	,081	4	
89,368	3	,362	8 R		69,595	1 u	,605	6	
98,990	3	,988	6		6493,764	4	,762	4	
4302,530	6	,528	8 R		99,627	2	,624	4	
18,650	4	,645	10 R						

Kupfer.

Dhein	<i>i</i>	Hasbach	<i>i</i>	N. N.	<i>i</i>	
2766,396	3	2766,388	8	2766,391		Hamm
3247,552	8	3247,549	10 R	3247,550	1	Vahle
				3247,554	7	Burns
3273,964	10 R	3273,967	10 R			
5105,547	3	5105,551	8 u	5105,547	2	Burns

Silber.

Dhein	<i>i</i>	Frings	<i>i</i>	Bem.
3099,110	2	3099,108	4	
3382,894	3	3382,897	10 R	899/3 Fuchs

Titan.

Dhein	i	Buchholz	i	Dhein	i	Buchholz	i
2941,994	1	2941,992		3467,258	2 u	3467,265	
3292,078	3	3292,083		3635,459	2	3635,464	
3308,807	6	3308,806		42,674	1 s	,677	
25,240	6	,233		53,494	1	,496	
3349,038	1	3349,038		3898,499	3 br	3898,493	
49,405	2	,407		3904,790	1 u	3904,783	
54,638	1	,638		24,532	2	,528	
71,454	2	,460		58,213	1	,212	
72,795	1	,801		89,766	1	,762	
77,578	1	,585		98,642	1	,645	
80,278	1 s	,284		4305,918	1 s		
85,941	1	,943		4780,001	4	4779,993	

Aluminium.

Dhein	i	Grünter	i	N. N.	i	
2652,487	1	2652,484	10 R			
3082,158	5	3082,159	10 R	3082,162		Klein
3092,716	5 u	92,716	10 R	92,716		
92,842	4 u	92,843	6 R			
3944,025	6	3944,032	10 R	3944,026		Arnolds
61,536	7 R	61,540	10 R	61,538		"
				61,534		Fuchs

Magnesium.

Dhein	i	Nacken	i	N. N.	i	
2795,540	4	2795,545	10 R	2795,542	4	Burns
2802,710	3	2802,718	10 R	2802,712	2	Vahle
				,714	6	Frings
52,135	4	52,128	10 R	52,135	8	"
				,130		Klein
3688,415	1	3688,413	4			
3838,264	1 u	3838,283	10 R			

Vanadium.

Dhein	i	Ludwig	i	N. N.	i	
3063,250	1	3063,248	3 u			
3198,100	1 s			3198,098	10	Kilby
3234,520	2			3234,519	3	"
36,581	1			36,580	3	"
3329,863	1 u	3329,858	6			
3823,985	1	3823,977	1			
4379,240	2 U	4379,242	10 R			
4416,479	2 U	4416,480	10			

**Anmerkungen zu den Tabellen.**

1) Folgende Linien, III. Ordnung, von Krebs als II. Ordnung gemessen, haben mit  $\frac{2}{3}$  multipliziert erst dann ihr Analogon, wenn man das Mittel je eines Paares nimmt; es wurden also die Ränder einer Umkehrlinie als selbständige Linien gemessen:

	Krebs	Dhein
a) $5050,601 \times \frac{2}{3} = 3367,067$	3367,114	,099/6 ,114/4 R
50,741		
b) $5031,517 \times \frac{2}{3} = 3354,345$	3354,384	,375/5 ,386/6 R
31,635		
c) $5001,152 \times \frac{2}{3} = 3334,101$	3334,153	,139/6 ,151/5 Rbr
01,308		

- 2) Diese Linie wird durch den Geist von 4934,074 beeinflusst.
- 3) Diese Linie ist von Krebs in II. Ordnung nicht verzeichnet, und zum Vergleich der Wert aus meiner Tabelle angeführt.
- 4) Der Geist fällt mit einer Linie zu einem diffusen Band zusammen.
- 5) Linie hat kein ausgesprochenes Maximum, läßt sich schwer einstellen.
- 6) Diese beiden Linien stehen genau im Abstand ihrer Geister voneinander, der Intensitätsunterschied ist aber nicht so groß, daß man die eine für den Geist der andern halten könnte.
- 7) Das Mittel der beiden Geister, die auch auf meinen Platten vorhanden sind, gibt für die Hauptlinie den Wert 4530,964, ein Wert, der mit dem von mir gefundenen nur mehr durch die auch bei den anderen Linien dieser Gegend auftretende Differenz von 0,020 A.-E. sich unterscheidet.
- 8) Vielleicht handelt es sich hier um einen Druckfehler. Ich erhielt hier eine Linie 20,394, die aber III. Ordnung und identisch ist mit 3013,598 II. Ordnung.
- 9) Hauptlinie ist Calcium 4454,783.
- 10) „ ist Calcium 4434,954.
- 11) „ ist Kupfer 4275,120.
- 12) Nach dem unteren Geist berechnet, ergibt sich der Wert: 4045,397 für die Hauptlinie, nach dem oberen 45,380, das Mittel: 4045,392.
- 13) Die Intensitätsangabe ist wahrscheinlich ein Druckfehler, wenn man das Auftreten eines Geistes und die Intensität auf meinen Platten berücksichtigt.
- 14) Das Mittel der beiden Krebs'schen Geister ergibt für die Hauptlinie: 3745,501.
- 15) Linie wird von Fe: 3537,731/4 (Burns) verdeckt, daher wohl der abweichende Wert.
- 16) Zugehörige Hauptlinie ist Ni: 3502,617.
- 17) Ich habe an dieser Stelle den Geist: 3500,521 gemessen.
- 18) Vom Geist ausgehend ergibt sich für die Hauptlinie der Wert: 3395,373.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. Kayser für die Anregung zu dieser Arbeit und sein jederzeit liebenswürdiges Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

**Literatur.**

- 1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. V.
- 2) A. Krebs, Das Bogenspektrum des Kobalt, gemessen nach internationalen Normalen. Diss. Bonn 1916.
- 3) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung im Physikalischen Institut der Universität Bonn. Zeitschr. f. wiss. Phot. **1**. 325—342. 1903.
- 4) L. Stütting, Untersuchungen über den roten Teil der Bogenspektren von Nickel, Kobalt und Chrom. Diss. Bonn 1909.
- 5) Astrophys. Journal **32**. 215; **33**. 85.
- 6) Astrophys. Journal **28**. 169.
- 7) Annalen der Physik **30**. 819; **36**. 1071.
- 8) Dr. K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Phot. **12**. 207—235.

- 9) O. Holz, Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Calcium nach internationalen Normalen. Diss. Bonn 1913.
- 10) W. Vahle, Das Bogenspektrum des Zirkons gemessen nach internationalen Normalen. Diss. Bonn 1918.
- 11) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. II. 346ff.
- 12) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. I. 429, 438, 447ff.
- 13) S. Hamm, Messungen im Bogenspektrum des Nickels nach internationalen Normalen. Diss. Bonn 1913.
- 14) J. Frings, Bogen- und Funkenspektrum des Silbers in internationalen Normalen. Diss. Bonn 1914.
- 15) H. Fuchs, Bogen- und Funkenspektrum des Mangan in internationalen Normalen. Diss. Bonn 1914.

## Photochemische Studien.

### X. Die mathematische Theorie der photochemischen Kinetik.

Von

J. Plotnikow.

(Schluß.)

#### III. Lichtreaktionen mit zwei aktiven Komponenten.

##### 1. Erster Fall — eine Komponente ist photoaktiv, die andere nicht.

Es handelt sich um Aufstellung der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für den einfachsten Lichtreaktionstypus mit mehreren Reaktionskomponenten, unter denen auch gewöhnliche, photochemisch nicht aktive Komponenten sich befinden.

Die Geschwindigkeit muß proportional den von allen photoaktiven Komponenten absorbierten Lichtmengen und den Konzentrationen der anderen Dunkelkomponenten sein.

Demzufolge ist die Reaktionsgleichung in ihrer allgemeinen Form folgenderweise zu schreiben:

$$-\frac{dM}{dt} = K A_1 A_2 \dots A_n (a - x)^{n_1} (b - x)^{n_2} \dots (q - x)^{n_n}, \quad (102)$$

wo  $A_1, A_2 \dots$  die von den photochemischen Komponenten absorbierten Lichtmengen und  $a, b, c \dots q$  die Konzentrationen aller Dunkelkomponenten bedeuten.

Zunächst beschränken wir uns auf zwei Komponenten, eine photochemisch inaktive mit der Anfangskonzentration  $a$  und eine photoaktive Komponente mit der Anfangskonzentration  $b$ .

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung erhält dann folgende Gestalt:

$$-\frac{v \, d(b - x)}{dt} = K J_0 S [1 - e^{-i p (b - x)}] (a - x)^n. \quad (103)$$



Zur Vereinfachung der Ableitungen betrachten wir den Fall, wo der Exponent  $n = 1$  ist.

Die Gleichung erhält dann folgende Gestalt:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{KJ_0}{p} [1 - e^{-i\nu(b-x)}](a-x). \quad (104)$$

a) Erster Grenzfall — der sehr starken Absorption.

Die Exponentialfunktion  $e^{-i\nu(b-x)}$  kann gleich Null genommen werden und wir erhalten:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KJ_0}{p} \cdot (a-x) \quad (105)$$

oder nach Integrierung:

$$KJ_0 = \frac{p \ln \frac{a}{a-x}}{t}. \quad (106)$$

Wir erhalten eine logarithmische Gleichung erster Ordnung in bezug auf die Änderung der Konzentration der chemischen Komponente; der Reaktionsverlauf ist dabei noch von der Lichtintensität  $J$  und der Schichtdicke  $p$  abhängig.

Wählt man die Konzentration  $a$  im Verhältnis zu  $b$  sehr groß, so kann diese während des Reaktionsverlaufs praktisch als konstant angesehen werden. Dann erhalten wir eine Gleichung nullter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KJ_0 a}{p} \quad (107)$$

oder

$$x = \frac{KJ_0 a}{p} t \quad (108)$$

oder

$$KJ_0 = \frac{px}{at}, \quad (109)$$

d. h. wir erhalten eine lineare Gleichung.

b) Zweiter Grenzfall — der sehr schwachen Lichtabsorption.

Zerlegen wir wieder die Exponentialfunktion in eine Reihe und begnügen wir uns mit dem ersten Gliede.

Dann erhalten wir

$$\frac{dx}{dt} = KJ_0 i(b-x)(a-x). \quad (110)$$

Die Integrierung ergibt uns die bekannte Gleichung für die Reaktion zweiter Ordnung:

$$KJ_0 i = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} : t$$

(angenommen, daß bei  $t = 0$ , auch  $x = 0$ ).

Hier sind noch folgende Fälle denkbar; eine von den Konzentrationen, z. B.  $a$ , ist gegenüber der anderen in großem Überschusse genommen, dann erhalten wir wieder die Reaktionsgleichung erster Ordnung:

$$KJ_0 i = -\frac{\ln \frac{b}{b-x}}{at}. \quad (111)$$

Es kann auch  $b$  im Überschusse zu  $a$  genommen sein; dann erhalten wir

$$KJ_0 i = \frac{1}{b} \ln \frac{a}{a-x} : t. \quad (112)$$

c) Dritter Grenzfall — der konstanten Absorption.

Durch technische Findigkeit können wir die Konzentration der photoaktiven Komponente konstant erhalten. Dann erhält die Gleichung folgende Gestalt:

$$+ \frac{dx}{dt} = \frac{KJ_0}{p} [1 - e^{-ipb}] (a - x). \quad (113)$$

Die Integrierung ergibt die logarithmische Linie erster Ordnung:

$$KJ_0 = \frac{p \ln \frac{a}{a-x}}{[1 - e^{-ipb}] t}. \quad (114)$$

Wird  $a$  konstant gehalten, indem es in großem Überschusse zu  $b$  genommen wird, so erhalten wir eine lineare Gleichung:

$$x = \frac{KJ_0}{p} [1 - e^{-ipb}] at. \quad (115)$$

d) Normale Absorption.

In dem Falle, wo  $a$  gegenüber  $b$  in großem Überschusse genommen und als konstant angenommen ist, läßt sich die allgemeine Formel leicht integrieren:

$$- \frac{d(b-x)}{dt} = \frac{KJ_0 a}{p} [1 - e^{-ip(b-x)}]. \quad (116)$$

Das Integral erhält die uns bekannte Form:

$$KJ_0 i = \frac{ipx + \ln \frac{[1 - e^{-ipb}]}{[1 - e^{-ip(b-x)})}}{at} \quad (117)$$

bei  $t = x = 0$ ; oder

$$KJ_0 i = \frac{ip(x_2 - x_1) + \ln \frac{[1 - e^{-ip(b-x_1)}]}{[1 - e^{-ip(b-x_2)}]}}{a(t_2 - t_1)}. \quad (118)$$

In der allgemeinen Form ist die direkte Integrierung undurch-

führbar. Man wird gezwungen, die Exponentialfunktion in Reihen zu zerlegen und mehrere Glieder derselben zu benutzen.

Die allgemeine Formel hat die Gestalt:

$$-\frac{V d(b-x)}{d t} = K J_0 S [1 - e^{-i p (b-x)}] (a-x)^n. \quad (119)$$

Das Integral ist gleich:

$$\left. \begin{aligned} \frac{K J_0 t}{p} &= \int \frac{d x}{(a-x)^n [1 - e^{-i p (b-x)}]} + \text{Konst.} \\ &= \int \frac{d x}{(a-x)^n \left[ i p (b-x) - \frac{i^2 p^2 (b-x)^2}{1 \cdot 2} + \frac{i^3 p^3 (b-x)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \right]} = \text{Konst.} \\ &= \int \frac{d x}{i p (b-x) (a-x)^n \left[ 1 - i p \frac{(b-x)}{1 \cdot 2} + i^2 p^2 \frac{(b-x)^2}{1 \cdot 2 \cdot 3} \dots \right]} + \text{Konst.} \end{aligned} \right\} (120)$$

Durch Anwendung der Formel:

$$\left. \begin{aligned} (1 + a_1 x + a_2 x^2 \dots)^{-1} &= 1 - a_1 x + (a_1^2 - a_2) x^2 \\ &\quad - (a_1^3 - 2 a_1 a_2 + a_3) x^3 + \dots \end{aligned} \right\} (121)$$

läßt sich die untere Klammer beim Integral entsprechend auflösen und das ganze Integral zerfällt in eine Reihe von Integralen, deren Integrierungen leicht durchzuführen sind.

## 2. Zweiter Fall — beide Komponenten sind photoaktiv.

Jede Komponente besitzt je einen Streifen der photochemischen Absorption.

Hier sind zwei Möglichkeiten vorhanden:

Einerseits kann die Reaktion auch dann vor sich gehen, wenn nur eine Komponente erregt wird. Dann wirkt die andere wie die gewöhnliche Dunkelkomponente, und wir haben mit dem im vorigen Kapitel beschriebenen Fall zu tun.

Andererseits findet nur dann eine chemische Wirkung statt; falls die beiden Komponenten gleichzeitig erregt werden, dann muß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional den von beiden Komponenten einzeln absorbierten Lichtmengen sein, d. h.

$$-\frac{v d(b-x)}{d t} = K A_1 A_2. \quad (122)$$

Es kann auch beides eintreten. Nämlich, daß die Reaktionskomponenten auf verschiedene Weise in die Reaktion treten.

Wir wollen hier den Fall der gleichzeitigen Einwirkung der beiden photoaktiven Komponenten aufeinander behandeln.

Die von den beiden Komponenten absorbierten Lichtmengen sind

$$A_1 = J_1 S [1 - e^{-i_1 p (a-x)}] \quad \text{und} \quad A_2 = J_2 S [1 - e^{-i_2 p (b-x)}].$$

Demzufolge ist die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung gleich:

$$+ \frac{V dx}{dt} = K J_1 J_2 S^2 [1 - e^{-i_1 p(a-x)}] [1 - e^{-i_2 p(b-x)}]. \quad (123)$$

Diese Gleichung ist selbstverständlich für die Fälle anwendbar, wo die Streifen der photochemischen Absorption der beiden Körper sich nicht decken, sondern getrennt voneinander liegen (s. Fig. 7).

Betrachten wir einige Grenzfälle näher:

a) Beide Komponenten absorbieren sehr stark:

Dann wird

$$\frac{V dx}{dt} = K J_1 J_2 S^2 \quad (124)$$

oder

$$x = K_0 h t, \quad (125)$$

wo  $K_0 = J_1 J_2$  und  $h$  die Höhe der Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet (weil  $V = p^2 h$  und  $S = p h$ ).

Wir erhalten eine lineare Gleichung.

b) Beide Komponenten absorbieren sehr schwach.

Dann erhalten wir nach den auf übliche Weise erfolgten Umformungen folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K J_1 J_2 i_1 i_2 V (a-x)(b-x) \quad (126)$$

oder nach der Integrierung

$$K_0' V t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (127)$$

wo  $K_0' = K J_1 J_2 i_1 i_2$  ist.

Das ist eine Gleichung zweiter Ordnung.

c) Eine Komponente absorbiert stark, die andere schwach.

Nehmen wir an, daß  $i_1$  sehr groß, und  $i_2$  sehr klein ist. Nach den üblichen Umformungen erhalten wir:

$$\frac{V dx}{dt} = K J_1 J_2 S^2 [1 - e^{-i_2 p(b-x)}] \quad (128)$$

oder weiter

$$\frac{V dx}{dt} = K J_1 J_2 S^2 i_2 p (b-x). \quad (129)$$

Nach der Integrierung erhalten wir

$$K_0 i_2 = \frac{\ln \frac{b}{b-x}}{S t}. \quad (130)$$

Ist umgekehrt  $i_2$  sehr groß und  $i_1$  sehr klein, so erhalten wir

$$K_0 i_1 = \frac{\ln \frac{a}{a-x}}{S t}. \quad (131)$$

wo  $K_0 = K J_1 J_2$  ist.

d) Beide Komponenten besitzen mittlere Absorption.

Wir können die Konzentration des einen Komponenten, z. B.  $b$ , künstlich durch stetige Zufuhr des Körpers konstant erhalten. Dann nimmt die allgemeine Gleichung folgende Gestalt an:

$$\frac{V dx}{dt} = K J_1 J_2 S^2 [1 - e^{-i_1 p b}] [1 - e^{-i_2 p (a-x)}] \quad (132)$$

und nach der Integrierung erhalten wir:

$$K J_1 J_2 i_2 S^2 t = \frac{i_2 p x + \ln \frac{[1 - e^{-i_2 p (a)}]}{[1 - e^{-i_2 p (a-x)]]}}{[1 - e^{-i_1 p b}]} v. \quad (132a)$$

Im normalen Fall ist die Integrierung der Gleichung 123 nur dann ausführbar, falls das Verhältnis  $i_2/i_1$  eine ganze Zahl bildet.

Nehmen wir es z. B. gleich 2 an und bezeichnen  $i_2/i_1 = n = 2$ . Bezeichnen wir weiter durch

$$Q = e^{-i_2 p (b-a)}, \quad y = e^{+i_1 p (a-x)}, \quad dy = -i_1 p e^{i_1 p (a-x)} dx,$$

dann können wir schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \frac{K J_1 J_2 S^2}{V} t &= \frac{-1}{i_1 p} \int \frac{y^n dy}{(y-1)(y^n - Q)} + \text{Konst.} \\ &= -\frac{1}{i_1 p} \left\{ \frac{1}{1-Q} \ln(y-1) + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{Q}}{\sqrt{Q}-1} \ln(y-\sqrt{Q}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{Q}}{\sqrt{Q}+1} \ln(y+\sqrt{Q}) \right\} + \text{Konst.} \end{aligned} \right\} (133)$$

Ist das Verhältnis  $i_2/i_1$  keine gerade Zahl, so müssen die Exponentialfunktionen in die Reihen zerlegt werden und nach entsprechenden Umformungen integriert werden.

### 3. Dritter Fall — sich übereinander lagernde Streifen.

In den Fällen, wo die Streifen der photochemischen Absorption sich ganz oder teilweise decken, müssen wir bei der Ableitung unserer Formel die Verteilungsformel der Lichtabsorption anwenden. Das chemisch einwirkende monochromatische Licht liegt in dem Teile der beiden Streifen, die sich decken (s. Fig. 11).

Demzufolge wird die Absorption für eine Komponente gleich:

$$A_1 = J_1 S [1 - e^{-i_1 p (b-x)}] \frac{[1 - e^{-i_1 p (a-x)} - e^{-i_2 p (b-x)}]}{[2 - e^{-i_1 p (a-x)} - e^{-i_2 p (b-x)}]}$$

sein.

Dementsprechend erhält die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung folgende Gestalt:

$$+ \frac{V dx}{dt} = K J_1 J_2 S^2 \left[ I - e^{-i_1 p(a-x)} \right] \left[ I - e^{-i_2 p(b-x)} \right] \left. \begin{array}{l} [I - e^{-i_1 p(a-x)} - i_1 p(b-x)]^2 \\ [2 - e^{-i_1 p(a-x)} - e^{-i_2 p(b-x)}]^2 \end{array} \right\} \quad (134)$$

Betrachten wir einige Grenzfälle näher:

a) Beide Komponenten besitzen sehr starke Absorption. Dann können alle Exponentialfunktionen gleich Null gesetzt werden und wir erhalten:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K J_1 J_2 h}{4} \quad (135)$$

oder

$$x = \frac{K J_1 J_2}{4} h t \quad (136)$$

oder

$$K_0 = \frac{x}{t}, \quad (137)$$

wo  $h$  die Höhe ( $V = p^2 h$ ;  $S = p h$ ) und  $K_0 = \frac{K J_1 J_2 h}{4}$  bedeuten.

Wir erhalten eine lineare Gleichung nullter Ordnung.

b) Beide Komponenten absorbieren sehr schwach. Dann können die Exponentialfunktionen in die Reihen zerlegt werden und man begnügt sich mit dem ersten Gliede.

Wir erhalten demzufolge:

$$\frac{dx}{dt} = K J_1 J_2 i_1 i_2 v(a-x)(b-x) \quad (138)$$

oder nach Integrierung:

$$K_0 t = \frac{1}{(a-b)v} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (139)$$

falls  $K_0 = K J_1 J_2 i_1 i_2$  genommen wird.

Wir erhalten somit eine Gleichung zweiter Ordnung.

c) Eine Komponente, z. B. die erste  $i_1$ , absorbiert sehr stark, die andere  $i_2$  sehr schwach. Nach üblichen Umformungen erhalten wir:

$$\frac{dx}{dt} = K J_1 J_2 i_2 S \frac{(b-x)}{1 + i_2 p(b-x)}, \quad (140)$$

nach der Integrierung erhalten wir:

$$K J_1 J_2 i_2 S t = i_2 p x - \ln(b-x) + \text{Konst.} \quad (141)$$

Absorbiert umgekehrt die erste sehr schwach und die zweite sehr stark, so erhalten wir auf ähnliche Weise den Ausdruck:

$$K J_1 J_2 i_1 S t = i_1 p x - \ln(a-x) + \text{Konst.} \quad (142)$$

d) Die anderen Grenzfälle ergeben viel kompliziertere Formeln, deren Integrierung nur durch Zerlegung in Reihen und verschiedener Umformungen zu erreichen ist.

#### 4. Allgemeine Formel für mehrere Komponenten.

Wir haben bisher den Reaktionstypus mit zwei Reaktionskomponenten näheren Betrachtungen unterzogen.

Es ist klar, daß bei komplizierteren Fällen mit mehreren Reaktionskomponenten die Schwierigkeiten bei der Integrierung sich immer mehr fühlbar machen werden.

Der Geschicklichkeit des Experimentators muß es überlassen werden, durch Anwendung verschiedener technischer Kunstgriffe eine möglichst große Zahl der Komponenten zu eliminieren. Dies kann z. B. durch Konstanthaltung der Konzentration, Anwendung mancher Komponenten in großen Überschüssen usw. usw. erreicht werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung in ihrer allgemeinen Form hat folgende Gestalt:

$$+ \frac{V dx}{dt} = [K J_1 J_2 \dots S_1 S_2 \dots] [1 - e^{-i_1 p (a-x)}]^n [1 - e^{-i_2 p (b-x)}]^n [\dots] \\ | (h-x)^p (e-x)^q (\dots),$$

oder verkürzt:

$$\frac{V dx}{dt} = K A_1 A_2 \dots (h-x)^p (e-x)^q (\dots). \quad (143)$$

Finden noch andere photochemische Vorgänge statt, die sich additionell verhalten, so werden sie noch berücksichtigt.

Wird der photochemische Prozeß noch von Dunkelvorgängen begleitet, so werden dieselben auch berücksichtigt, da das Verhalten der beiden Arten den Prozeß additionell gestalten.

#### 5. Über den Temperatureinfluß.

Sind zwei photoaktive Komponenten vorhanden, so übt der Temperatureinfluß eine komplizierte Wirkung aus.

Jede von den Komponenten besitzt ihre eigenen charakteristischen photochemischen Faktoren  $\alpha$  und  $\beta$ , und jede von diesen Komponenten muß von der Temperatur auf ihre eigene Weise beeinflusst werden, mit anderen Worten, einen eigenen Temperaturkoeffizienten (T. K.) besitzen.

Bei der gleichzeitigen Einwirkung des Lichtes auf beide Komponenten wird der Temperatureinfluß, je nach dem Charakter des Vorgangs, auf verschiedene Weise sich geltend machen. In den Fällen, wo die Wirkung der beiden Streifen sich additionell verhält, wird der Temperatureinfluß sich auch additionell geltend machen. Bei dem gekoppelten Streifen treten die beiden Faktoren  $\beta_1$  und  $\beta_2$

in die gemeinsame Konstante  $K$  ein. Diese Konstante wird gleich

$$K = \alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2$$

sein müssen.

Der Einfluß der Temperatur ergibt sich von selbst. Der allgemeine Temperaturkoeffizient wird dann dem Produkte der beiden Temperaturkoeffizienten der einzelnen Vorgänge gleich sein.

Da der Temperaturkoeffizient der meisten photochemischen Reaktionen sehr klein, nämlich nahe 1, ist und nur in verhältnismäßig seltenen Fällen den Wert 1,4 erreicht, so wird der summarische Wert sich sehr wenig von den einzelnen Werten unterscheiden müssen.

#### 6. Über die „photochemische Ordnung“ der Reaktion.

An vielen Beispielen haben wir schon gesehen, daß bei Reaktionen mit schwacher Absorption der Reaktionsverlauf denjenigen der gewöhnlichen Dunkelreaktionen weitgehend ähnlich ist. Wir erhalten Gleichungen von erster und zweiter Ordnung usw.

In den Fällen, wo wir mit mehreren photochemischen Komponenten zu tun haben, die gleichzeitig in Reaktion treten, tritt diese Eigenschaft noch deutlicher hervor.

Betrachten wir den Fall, wo die beiden aktiven Komponenten den gleichen Wert für die Lichtabsorptionskonstante aufweisen. Hier sind wieder zwei Möglichkeiten vorhanden; die erste ist die, daß die einwirkenden Strahlen für beide Komponenten verschieden sind und nur die beiden Konstanten  $i_1$  und  $i_2$  denselben Wert ergeben; die zweite ist die, daß auch die einwirkenden Strahlen dieselben sind und endlich drittens, daß auch  $\alpha$  und  $\beta$  identisch sind, d. h. daß wir mit zwei gleichen Molekülen, die miteinander in Reaktion treten (Polymerisation), zu tun haben. Bei der ersten Möglichkeit ist die Ableitung der Formel dieselbe, wie in den Fällen 96 bis 100.

Man setzt nur überall  $i_1 = i_2$ ; die  $J_1$  und  $J_2$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  können aber verschieden sein.

Bei der zweiten Möglichkeit ist  $i_1 = i_2$  und  $J_1 = J_2$ , aber  $\alpha$  und  $\beta$  können verschieden sein, d. h. daß der Reaktionsmechanismus und die Endprodukte auch verschieden sein können.

Im dritten Falle haben wir eine vollständige Identität. In allen diesen Fällen erscheint die absorbierte Energie in irgendeiner Potenz. Sind z. B. zwei Moleküle vorhanden, so ist die Potenz 2, drei Moleküle, so ist sie 3 usw.



Die Anfangskonzentrationen müssen selbstverständlich auch gleich genommen werden.

Für zwei photoaktive Komponenten hatten wir zwei Formeln abgeleitet; die eine für zwei getrennte Streifen und die andere für übereinandergelagerte, wo der Verteilungssatz zur Anwendung kommt.

Die eine lautet:

$$+ \frac{V dx}{dt} = K_1 K_2 J_1 J_2 S^2 [1 - e^{-i_1 p(a-x)}] [1 - e^{-i_2 p(b-x)}] \quad (144)$$

und die andere

$$+ \frac{V dx}{dt} = K_1 K_2 J_1 J_2 S^2 [1 - e^{-i_1 p(a-x)}] \frac{[1 - e^{-i_1 p(a-x) - i_2 p(b-x)}]^2}{[2 - e^{-i_1 p(a-x)} - e^{-i_2 p(b-x)}]^2} [1 - e^{-i_2 p(b-x)}]. \quad (145)$$

Nehmen wir den Grenzfall, wo  $J_1 = J_2$ ,  $i_2 = i_1$ ,  $a = b$  ist.

Dann erhalten wir für die getrennten Streifen

$$+ \frac{V dx}{dt} = K J^2 S^2 [1 - e^{-i p(a-x)}]^2 \quad (146)$$

und für übereinander gelagerte Streifen

$$+ \frac{V dx}{dt} = \frac{K J^2 S^2}{4} [1 - e^{-2i p(a-x)}]^2. \quad (147)$$

In beiden Fällen haben wir die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate der absorbierten Energie erhalten. Die beiden Formeln unterscheiden sich wenig voneinander.

Betrachten wir die einfachsten Grenzfälle näher:

a) Bei sehr starker Absorption erhalten wir im ersten Falle:

$$x = K J^2 h t \quad (148)$$

und im zweiten Falle:

$$x = \frac{K J^2 h t}{4}. \quad (149)$$

Also dieselbe lineare Gleichung, nullter Ordnung.

b) Bei sehr schwacher Absorption erhalten wir in beiden Fällen:

$$\frac{dx}{dt} = K J^2 V i^2 (a-x)^2 \quad (150)$$

oder nach Integrierung:

$$K J^2 V i^2 t = \frac{x}{a-x}, \quad (150a)$$

d. h. eine Gleichung zweiter Ordnung.

c) Bei mittlerer Absorption lautet das Integral der beiden Gleichungen folgendermaßen:

$$K J^2 i S t = \frac{1}{[1 - e^{-i p(a-x)}]} - i p(a-x) - \ln[1 - e^{-i p(a-x)}] + \text{Konst.} \quad (151)$$

und

$$\frac{K J_2 i S t}{4} = \frac{1}{[1 - e^{-2i p(a-x)}]} - 2i p(a-x) - \ln[1 - e^{-2i p(a-x)}] + \text{Konst.} \quad (152)$$

Werden mehr Reaktionskomponenten unter denselben Bedingungen genommen, so wird entsprechend auch die absorbierte Lichtenergie in höherer Potenz erscheinen. Wir können somit von einer „photochemischen Ordnung“ der Lichtreaktionen reden. Es fragt sich weiter: wie soll dieselbe bestimmt werden? Einerseits können wir einfach den Reaktionsverlauf bestimmen und prüfen, welche von den beiden Formeln — die quadratische oder die einfache — mit den Versuchsergebnissen überstimmt. Oder wir können die Spiegelmethode anwenden; denn, falls die Hinterwand einen Spiegel darstellt, wird das einwirkende Licht reflektiert und die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung ändert sich nur in dem Sinne, daß statt  $i$  überall  $2i$  erscheint, d. h. wir erhalten eine Verdoppelung der Konstante, falls die Absorption sehr gering ist. Bei den photochemischen Reaktionen zweiter Ordnung erfolgt eine Vervierfachung der Konstante.

Die Formel ohne Spiegel lautet:

$$W_1 = \frac{v dx}{dt} = KJ^2 S^2 [1 - e^{-i\nu(a-x)}]^2, \quad (153)$$

mit Spiegel dagegen

$$W_2 = \frac{v dx}{dt} = KJ^2 S^2 [1 - e^{-2i\nu(a-x)}]^2. \quad (154)$$

Bei geringer Absorption erhalten wir bekanntlich:

$$W_1 = \frac{v dx}{dt} = KJ^2 S^2 \beta^2 i^2 (a-x)^2 \quad (155)$$

und

$$W_2 = \frac{v dx}{dt} = KJ^2 S^2 \beta^2 4i^2 (a-x)^2. \quad (156)$$

Das Verhältnis von  $W_2$  zu  $W_1$  in gleichen Zeitintervallen ist gleich

$$\frac{W_2}{W_1} = 4.$$

Bei unseren eben ausgeführten Betrachtungen haben wir die Annahme gemacht, daß zwei verschiedene photoaktive Komponenten gleiche Werte von  $i$  und  $J$  für irgendeinen bestimmten Strahl (es können auch mehrere Strahlen sein), besitzen. Nimmt man noch die Anfangskonzentrationen als gleich an, so gelangt man theoretisch zu den oben angegebenen Formeln. Dabei sei bemerkt, daß die photochemisch charakteristischen Konstanten  $\beta$  bei beiden Komponenten verschieden sind, d. h. daß trotz der Gleichheit der oben erwähnten Konstanten jede Komponente ihre photochemische Individualität vollständig beibehält. Versuchen wir unsere Extrapolation noch weiter zu führen und nehmen wir an, daß auch  $\beta$

und  $\alpha$  dieselben sind, mit anderen Worten gesagt, daß wir zwei identische photoaktive Moleküle vor uns haben, die miteinander reagieren. Diese Erscheinung wird als eine Photopolymerisation bezeichnet. Dieselbe müßte den eben abgeleiteten Formeln folgen. Vereinigen sich zwei Moleküle, so muß der Prozeß dem Quadrate der absorbierten Lichtmenge proportional sein. Treten gleichzeitig vier Moleküle in die Reaktion ein, so wird die Geschwindigkeit proportional der vierten Potenz der Energie sein, usw.

Nun tritt die Frage auf: Wie wird sich die Photopolymerisation tatsächlich verhalten? Darauf können wir heutzutage noch keine entscheidende Antwort geben, weil wir weder theoretische noch experimentelle sichere Anhaltspunkte dazu besitzen. Es ist noch fraglich, ob wir so ohne weiteres die oben angeführten Ableitungen und den Verteilungssatz auf die identischen Moleküle anwenden können.

Es kann z. B. sein, daß der Mechanismus der Photopolymerisation darin besteht, daß die von dem absorbierten Lichte aktivierten Moleküle mit dem anderen — nicht aktivierten — sich vereinigen. Dann muß die Photopolymerisation den gewöhnlichen Gleichungen für eine photoaktive Komponente folgen.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der absorbierten Lichtmenge in entsprechender Potenz proportional sein wird, daß aber die Lichtintensität  $J$  und die Oberfläche  $S$  in erster Potenz auftreten werden. Das sind alles Fragen von größter Wichtigkeit, deren Lösung erst bevorsteht. Hier ist diese Frage nur rein mathematisch formell behandelt worden.

Außer der Photopolymerisation gehören zu dieser Kategorie der Lichtreaktionen höherer Ordnung auch die Reaktionen, bei denen als photoaktive Komponente die Haloide  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$  auftreten.

Es ist anzunehmen, daß in den Molekülen  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  und  $\text{J}_2$  jedes Atom als selbständiges photochemisches Individuum auftritt und demzufolge das Molekül  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$  nicht als solches, sondern als  $2\text{Cl}$ ,  $2\text{Br}$ ,  $2\text{J}$  in die Reaktion eintritt; mit anderen Worten, wir werden hier in bezug auf Haloide mit Reaktionen zweiter photochemischer Ordnung zu rechnen haben.

Da die Lichtabsorption der chemisch einwirkenden Strahlen verhältnismäßig gering ist, so können wir bei nicht allzu großen Konzentrationen die reduzierten Formeln benutzen, und ferner muß das Auftreten der zweiten Ordnung deutlich zum Vorschein kommen. Erfolgt z. B. eine Vereinigung der Haloide mit einem dritten

Körper, so muß bei schwachen Konzentrationen eine Reaktion dritter Ordnung erhalten werden.

In welcher Potenz hier die Intensität und die Oberfläche auftreten werden, läßt sich so ohne weiteres nicht entscheiden. Hier können wieder die oben angeführten Bedenken ihren Platz finden.

Aus manchen Gründen, die an anderer Stelle näher erläutert werden, kann man das Vorhandensein zweier Streifen der photochemischen Absorption bei den Haloiden annehmen. Der eine Streifen umfaßt das Ende des sichtbaren und den Anfang des ultravioletten Teils des Spektrums, der andere liegt im äußersten Ultraviolett etwa bei 220  $\mu\mu$ .

Die chemische Wirkung der beiden Streifen ist entgegengesetzt. Erfolgt unter dem Einflusse der längeren Wellen eine Verbindung des Halogens mit einem Körper, so wird die entstandene Verbindung durch die kurzen Wellen wieder zersetzt und umgekehrt; findet bei längeren Wellen eine Zersetzung statt, so wirken die kurzen bindend.

Bei gleichzeitiger Einwirkung der beiden Streifen muß ein reines Lichtgleichgewicht sich einstellen, das durch das Verhältnis der von beiden einwirkenden Strahlen absorbierten Lichtmengen reguliert wird.

Bisher haben wir die Fälle behandelt, in welchen ein Körper zwei photoaktive Komponenten mit den zu ihnen gehörenden zwei Streifen der photochemischen Absorption besitzt. Man kann die Frage aufwerfen, ob es möglich ist, daß eine photoaktive Komponente zwei Streifen der photochemischen Absorption besitzen kann? Wir haben vorläufig keine theoretischen oder experimentellen Gründe, diese Frage verneinend zu beantworten. Es ist aber anzunehmen, daß, falls solche vorhanden sind, sie weit voneinander liegen. Befindet sich z. B. ein Streifen im sichtbaren Teile des Spektrums, so wird der andere im äußersten Ultraviolett liegen müssen. Auch die photochemische Wirkung kann eine ganz verschiedene sein.

Es sind auch folgende Fälle denkbar. Beim Bestrahlen des Körpers mit dem Lichte, das von einem Streifen absorbiert wird, wird die andere photoaktive Komponente derart miterregt, daß sie auch an der chemischen Umsetzung teilnimmt. In welcher Form diese Teilnahme stattfindet, und wann überhaupt diese photochemische „Resonanzerscheinung“ zutage tritt, können wir heutzutage nicht sagen. Vorderhand besitzen wir keine experimentellen

Anhaltspunkte, und irgendwelche theoretische Spekulationen anzustellen, hat wenig Wert und Sinn. Die nähere Erkenntnis des inneren Baues der photoaktiven Elemente kann uns das nötige Material zur einwandfreien Beantwortung dieser Frage liefern. Es sind auch Fälle darunter, wo die eine Komponente nur sozusagen photokatalytisch wirkt, d. h. ohne selbst am Prozeß teilzunehmen oder sich zu verändern, nur den Prozeß im anderen Streifen stark begünstigt. Derartige Fälle sind bekannt und sind für die Photosynthese von großer Wichtigkeit.

6. Spezialfall. — Die inaktive Komponente stellt ein Lichtfilter dar.

Die photochemisch inaktive Komponente  $a$  absorbiert die aktiven Strahlen thermisch, wobei ihre Absorptionskonstante gleich  $i_2$  ist. Unter Verwendung der obigen Verteilungsformel erhält man für den kinetischen Verlauf folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KJ_0}{p} (a-x) [1 - e^{-i_1 p (b-x)}] \frac{[1 - e^{-i_1 p (b-x)} - i_2 p (a-x)]}{[2 - e^{-i_1 p (b-x)} - e^{-i_2 p (a-x)}]} \quad (157)$$

Grenzfälle.

a)  $i_1 = i_2$  und  $a = b$ . Dann erhält man

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KJ_0}{2p} (a-x) [1 - e^{-2i_1 p (a-x)}]. \quad (158)$$

b)  $i_2$  absorbiert stark,  $i_1$  schwach.

$$\frac{dx}{dt} = KJ_0 (a-x) i_1 (b-x) \frac{1}{[1 + i_1 p (b-x)]} \quad (159)$$

c)  $i_2$  absorbiert schwach;  $i_1$  stark.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KJ_0 (a-x)}{p} \cdot \frac{1}{1 + i_2 p (a-x)} \quad (160)$$

d) Beide Komponenten absorbieren sehr stark:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KJ_0 (a-x)}{2p} \quad (161)$$

e) Beide Komponenten absorbieren schwach:

$$\frac{dx}{dt} = KJ_0 (a-x) i_1 (b-x). \quad (162)$$

Berlin, Juli 1919.

(Eingegangen am 16. Juli 1919.)

# Geka

## Photo- Präparate

aus reinsten Chemikalien hergestellt, sichern den Erfolg!

Für wissenschaftliche Arbeiten empfehlen wir:

„**Gekanol**“, höchstkonzentrierter, schleierfrei arbeitender  
Rapid-Entwickler

Konz. **Spezial-Röntgen-Entwickler** für röntgeno-  
graphische Aufnahmen, für Rapid- und Standentwicklung

Geka-„**Fumosin**“, das rauchlose Blitzlicht!

Geka-Blitzlicht, raucharm,  
panchromatisch

Geka-Kugelblitze für Auto-  
chrom-Aufnahmen

Geka raucharme und panchromatische **Zeitlichtpatronen**

Liste Nr. 105 kostenlos

**Geka** Werke Offenbach  
Dr. Gottlieb Krebs



Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

# Lehrbuch der Photochemie

Von

**Dr. S. E. Sheppard**

Deutsch von Dr. Max Iklé

VIII, 504 Seiten mit 47 Abbildungen im Text. 1916.

brosch. M. 25.50 geb. M. 24.—.

Dazu der Sortimentierzuschlag.

Zeitschrift für angewandte Chemie: Das Buch trägt einen indivi-  
duellen Charakter und bringt in der Art der Darstellung vielfach  
eigene Anschauungen und Meinungen des Verf. zum Ausdruck.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

**E. von Lommel**  
**Lehrbuch der Experimentalphysik**

Herausgegeben von

**Prof. Dr. Walter König-Giessen**

24—26. Aufl. XII u. 688 S. mit 456 Fig. im Text und 1 Spektraltafel.  
1920. Geb. M. 27.—. Hierzu tritt der Sortimenter-Teuerungszuschlag.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

*Wichtige neue Zeitschrift*

**Zeitschrift für technische Physik**

Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für technische Physik  
unter Mitwirkung von Dr. Georg Gehlhoff und Dr. Hans Rukop  
Schriftleitung: Dr. Wilhelm Hort

jährlich 12 Hefte M. 40.—. Heft 6 ist soeben erschienen

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

**Der Kreislauf der Energien  
in Natur, Leben und Technik**

von

**Dr. Julius Obermiller**

Privatdozent der Chemie an der Universität Basel  
z. Z. in Brüssel

VI, 68 Seiten. 1919. Kart. M. 3.60

**Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure:** In einer größeren Reihe von Einzelabhandlungen werden, ohne Anforderungen an Vorkenntnisse zu stellen, die Beziehungen vor Augen geführt, welche zwischen der großen Energiequelle, der Sonne, und unserem eigenen Leben und Wirken bestehen.

*Inseraten-Aannahme durch Gelsdorf & Pusch, Berlin S.W. 48, Wilhelmstr. 28.*

Metzger & Wittig, Leipzig.









