# Zuschriften und vorläufige Mitteilungen.

Der Herausgeber hält sich für die Zuschriften und die vorläufigen Mitteilungen nicht für verantwortlich.

## Photochemische Äquivalenz und Kettenreaktion.

Ein Gemisch von Wasserstoff und Chlor, das unter gewöhnlichen Umständen im sichtbaren Licht sich zu Chlorwasserstoff vereinigt, reagiert nach BAKER[1]) nicht mehr, wenn es längere Zeit über Phosphorpentoxyd gestanden hat. Man konnte jedoch vermuten, daß die Hemmung der Reaktionsfähigkeit auf den vom Phosphorpentoxyd abgegebenen Sauerstoff, nicht aber auf die intensive Trocknung zurückzuführen sei. BODENSTEIN und DUX[2]) folgerten das aus ihrem Befund, daß auch dann, wenn sie den Wasserdampfdruck ohne chemische Trocknungsmittel durch Auskühlen bis auf $10^{-4}$ mm Hg herabdrückten, die Geschwindigkeit der Vereinigung nicht vermindert wurde.

Daß aber dennoch durch noch weitergehende Trocknung, die durch Auskühlen mit flüssiger Luft bis auf $10^{-7}$ mm Wasserdampfdruck gebracht war, die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor im sichtbaren Licht bis unter die Grenze der Nachweisbarkeit herabgedrückt werden kann, wurde von COEHN und TRAMM[3]) gezeigt. Diese Versuche wurden von COEHN und JUNG[4]) bestätigt und dabei sichergestellt, daß nicht die Anwesenheit von Sauerstoff, sondern die Abwesenheit des Wasserdampfes die Hemmung der Reaktion verursacht.

Als man aber in Fortsetzung dieser Arbeit auf das bis zur Unempfindlichkeit gegenüber sichtbarer Strahlung getrocknete Gemisch ultraviolettes Licht einwirken ließ, war nach kurzer Zeit quantitative Vereinigung eingetreten. Es wurde geschlossen, daß das mit dem großen Energiequantum des ultravioletten Lichtes angeregte Chlormolekül imstande ist, Wasserstoffmoleküle aufzuspalten und so die Bildung von Chlorwasserstoff einzuleiten, daß aber das nur mit dem kleineren Quantum des sichtbaren Lichtes angeregte Chlormolekül nicht die dazu nötige Energie besitzt, und daß hier zunächst eine Wirkung auf die vorhandenen Wassermoleküle erfolgt. Gemeinsam mit Herrn J. FRANCK war folgende Formulierung für beide Vorgänge als möglich aufgestellt worden:

| A. Feucht. Im sichtbaren Licht. | B. Trocken. Nur im Ultraviolett. |
|---|---|
| $Cl_2 + h\nu$ (klein) $= Cl_2'$ | $Cl_2 + h\nu$ (groß) $= Cl_2''$ |
| $Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + 2\,Cl$ | $Cl_2'' + H_2 = Cl_2 + 2\,H$ |
| $Cl + H_2O = HCl + OH$ | (2 mal) $H + Cl_2 = HCl + Cl$ |
| $OH + H_2 = H_2O + H$ | $Cl + Cl = Cl_2$ |
| $H + Cl_2 = HCl + Cl$ | |
| usw. bis H auf Cl bzw. Cl auf Cl trifft. | |

Die erste Reaktionsfolge stellt eine Kettenreaktion dar. Durch eine solche war von NERNST die Tatsache gedeutet worden, daß im feuchten Gemisch durch ein $h\nu$ viele Tausend Moleküle HCl entstehen. (Ein von uns angestellter Versuch mit blauem Licht ergab pro $h\nu$ ungefähr 10 000 Moleküle, in guter Übereinstimmung mit dem kurz darauf mitgeteilten Ergebnis von GERTRUD KORNFELD und H. MÜLLER[1]).) Die hier gegebene Formulierung soll lediglich zum Ausdruck bringen, daß eine Teilnahme des Wassers am Vorgang als notwendiges Kettenglied aufgefaßt werden muß.

Die zweite Formulierung aber stellt *keine* Kettenreaktion dar, und wir hatten geschlossen, daß das bis zur Unempfindlichkeit gegen sichtbares Licht getrocknete Chlorknallgas bei der Vereinigung im kurzwelligen Ultraviolett dem EINSTEINschen Gesetz folgt, d. h. daß hier für *ein* absorbiertes $h\nu$ nicht mehr als *zwei* Moleküle HCl gebildet werden. *Diese Folgerung ist nunmehr der experimentellen Prüfung unterworfen worden mit folgendem Ergebnis:*

In derselben Anordnung, in der

a) *feuchtes* Chlorknallgas für ein Quantum absorbierter Strahlung *sichtbaren und auch kurzwelligen ultravioletten* Lichtes ca. 10 000 Moleküle Chlorwasserstoff gibt,

b) weitgehend *getrocknetes* Chlorknallgas auch bei mehrere Wochen andauernder Einwirkung überhaupt keine Vereinigung erkennen läßt, zeigt sich

c) im *trockenen* Chlorknallgas bei Bestrahlung mit kurzwelligem *Ultraviolett* deutliche Vereinigung, deren Messung mit Sicherheit aussagen läßt, daß *für ein absorbiertes Quantum weniger als 7 Moleküle Chlorwasserstoff entstehen.* Es ist anzunehmen, daß der oben angegebenen Formulierung entsprechend durch ein $h\nu$ 2 Moleküle HCl gebildet werden.

Von NORRISH[2]) ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß der große Umsatz für ein Quantum sichtbaren Lichtes bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren daher rühre, daß das Chlormolekül in der adsorbierten Wasserhaut an der Gefäßwand unter Mitwirkung des Wassers im Licht dissoziiert werde:

$$H_2O + Cl_2 \longrightarrow H_2O\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \quad \text{(Oberfläche)}$$

$$H_2O\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \xrightarrow[\text{(Licht)}]{} H_2O + 2\,Cl$$

Die entstandenen Chloratome würden dann im Innern des Gefäßes ohne weitere Mitwirkung des Wassers den Fortgang der Reaktion bewirken. Im Ultraviolett aber bedürfe es des Initialvorganges an der feuchten Gefäßwand nicht, da die größeren Quanten auch im Gefäßinnern die Chlormoleküle ohne Wasser als Katalysator aufspalten könnten.

Wäre die Annahme zutreffend, daß im feuchten Gemisch die Reaktion ihre Auslösung nur in der Feuchtigkeitshaut an der Wand fände, für den Fortgang der Kette aber der Wasserdampf im Innern des Gefäßes belanglos sei, so würde nur eine geringe Anzahl derjenigen Chlormoleküle, die sich aus der Lichtabsorption — ausgedrückt in Quanten — berechnen, nämlich nur die in der Feuchtigkeitsschicht der Wand enthaltenen, in Atome dissoziiert werden. Wenn nun aber der bei den trockenen Gasen im Ultraviolett beobachtete Umsatz daher rührt, daß diese Strahlung das Chlor auch ohne Mitwirkung der Wand zu dissoziieren vermag, so

[1]) BAKER, Journ. chem. soc. 65, 611. 1894.

[2]) BODENSTEIN und DUX, Zeitschr. f. phys. Chem. 85, 297. 1913.

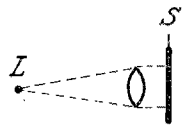
[3]) COEHN und TRAMM, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 56, 458. 1923; Zeitschr. f. phys. Chem. 105, 356. 1923.

[4]) COEHN und JUNG, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 56, 696. 1923; Zeitschr. f. phys. Chem. 110, 705. 1924.

[1]) G. KORNFELD und H. MÜLLER, Zeitschr. f. phys. Chem. 117, 242. 1925.

[2]) RONALD G. W. NORRISH, Transact. Faraday soc. Nr. 63, 21. Part. 3. 1.; Journ. chem. soc. 127, 2316. 1925.

müßte sich die Ausbeute pro Quantum stark gesteigert finden, wenn für Chlordissoziation sowohl an der Wand wie im Innern gesorgt würde, das heißt, wenn man *feuchtes* Chlorknallgas mit kurzwelligem *Ultraviolett* bestrahlen würde. Die Ausführung des Versuches zeigte jedoch, daß dabei für ein Quantum absorbierten Lichtes wieder ca. 10 000 Moleküle Chlorwasserstoff entstehen, also *nicht mehr* als bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Das aber spricht gegen die Auffassung, daß die Wandschicht bei Annahme eines derartigen Reaktionsmechanismus eine bevorzugte Stelle im Sinne von NORRISH bildet.




Es besteht nun aber, wie oben gezeigt, die Tatsache, daß die Vereinigung des trockenen Gemisches im *Ultraviolett* mit einer Ausbeute stattfindet, die, wenn überhaupt, so jedenfalls nicht wesentlich über die dem photochemischen Äquivalentgesetz entsprechende hinausgeht. Das beweist für den Vorgang *im sichtbaren Licht*, daß dort das Wasser nicht nur die Chlordissoziation einmalig auslöst, sondern daß das Wasser *ein integrierender Bestandteil für weitere Glieder, das heißt für das Fortbestehen der Kette ist.*

Die ausführliche Mitteilung erfolgt in der Dissertation von GERD HEYMER.

Göttingen, Photochemische Abteilung des physikalisch-chemischen Institutes, 28. Februar 1926.

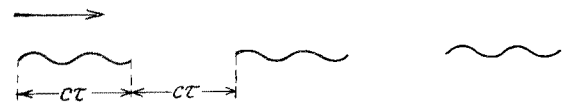
ALFRED COEHN und GERD HEYMER.

## Vorschlag zu einem die Natur des elementaren Strahlungs-Emissionsprozesses betreffenden Experiment.

Nach der klassischen Undulutionstheorie des Lichtes rührt die Interferenzfähigkeit des von einem Atom emittierten monochromatischen Lichtes daher, daß elektrische Massen harmonische Schwingungen ausführen, welche dieselbe Frequenz haben wie das emittierte Licht. Nach den MAXWELLschen Gleichungen ist der Emissionsprozeß ein solcher, daß jedem Wellenberg des Raumvorganges ein Teil einer Schwingung der elektrischen Massen des Atoms entspricht, durch den der betreffende Wellenberg erzeugt wurde. Die Periodizität der Atomschwingung erscheint also als Ursache des Ordnungszusammenhanges, der zwischen verschiedenen Teilen des ausgesandten Wellenzuges zu bestehen scheint (Interferenzerscheinungen).

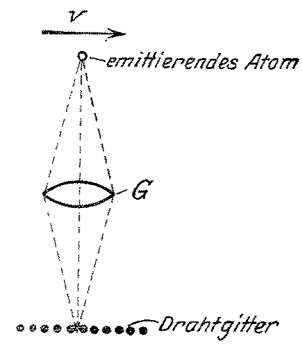
Andererseits aber ist nach der Quantentheorie die Frequenz der Strahlung an die beim Elementarprozeß emittierte Energiemenge gebunden. Nach der ursprünglichen BOHRschen Theorie der Spektra ist es unmöglich, die Existenz einer der Lichtfrequenz gleichen Frequenz der Elektronenbewegung anzunehmen. Insbesondere aber spricht der Comptoneffekt gegen die Existenz eines die abgebeugte Strahlung im Sinne der klassischen Wellentheorie erzeugenden periodischen Prozesses des beugenden Elektrons. Es drängt sich die Überzeugung auf, daß allgemein der sinusartige Charakter der einem Elementarprozeß entsprechenden Wellenfeldes (wie er sich bei den Interferenzerscheinungen manifestiert) nicht durch das emittierende Atom bzw. Elektron bedingt sei, sondern durch eine Eigengesetzlichkeit des raum-zeitlichen Kontinuums.

Im folgenden gebe ich ein Experiment an, dessen *negatives* Ergebnis mit der Interpretation der klassischen Undulationstheorie unvereinbar wäre. Dieses Experiment habe ich seit langem im Sinne. Aber erst eine von E. RUPP ausgeführte Arbeit (Interferenz-Untersuchungen an Kanalstrahlen, Ann. d. Phys. IV, **79**, 1. 1926), auf die mich Herr GROTRIAN freundlich aufmerksam machte, liefert mir den Beweis, daß die erfolgreiche Ausführung des Experimentes wirklich praktisch möglich sei. Der Grundgedanke ist folgender:




Das Licht einer quasi-monochromatischen Lichtquelle $L$ falle auf einen Schieber $S$, der abwechselnd während der Zeit $\tau$ geöffnet, dann während der folgenden Zeitspanne $\tau$ geschlossen (usw.) sei. Es entsteht dann ein intermittierender Wellenzug in der Weise, wie es in der Figur angedeutet ist; $c\tau$ ist die Länge eines Teil-Wellenzuges sowie der darauffolgenden Lücke. Wird nun der so gebildete Wellenzug mit Hilfe eines MICHELSONschen Interferometers bei verschiedenen Gangdifferenzen untersucht, so verlangt die klassische Optik folgendes: Interferenzfransen müssen auftreten, wenn die Gangdifferenz beider Teilbündel ein gerades Vielfaches von $c\tau$ ist; sie müssen verschwinden bei Gangdifferenzen, die ein ungerades Vielfaches von $c\tau$ sind.

Wenn die Auffassung der klassischen Theorie der Lichtemission im wesentlichen richtig ist, so wird durch die nebenstehend skizzierte Anordnung durch die Strah-




lung eines Atoms eines Kanalstrahles eine Wellenzug von der oben angedeuteten Art erzeugt. Von dem einzelnen, mit der Geschwindigkeit $v$ in der Pfeilrichtung bewegten Atom eines Kanalstrahlbündels wird durch die Linse $G$ ein scharfes Bild in der Ebene eines Drahtgitters erzeugt, dessen Drähtchen und Intervalle etwa $^1/_{10}$ mm dick sind. Hinter dem Gitter wird das durchtretende Licht durch eine weitere Linse parallel gemacht und hierauf interferometrisch untersucht. Dann soll sich nach der klassischen Optik das oben angedeutete Verhalten der Interferenzen in Abhängigkeit vom Gangunterschiede zeigen. Damit der Versuch beweisend sei, ist es notwendig, daß die Bilder aller Kanalstrahlteilchen genügend genau in der Ebene des Drahtgitters erzeugt werden und daß die Bildausdehnung $^1/_{10}$ mm nicht übersteigt. Nennt man $\Delta$ die Dicke der Drähtchen bzw. Intervalle, so ist der Teil-Wellenzug von der Länge $c\frac{\Delta}{v}$, was bei den schnellsten Wasserstoff-