

264. Fritz Weigert: Zur Berechnung photochemischer Prozesse. (Erwiderung an Hrn. Byk.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Mai 1909.)

Im vorletzten Heft dieser Berichte schrieb Hr. Byk, veranlaßt durch eine kürzlich von mir publizierte photochemische Arbeit¹⁾ u. a.: »Die neuen Versuche des Hrn. Weigert stellen sich somit als Ausführungen gewisser, durch meine theoretische Arbeit gestellter Aufgaben dar«²⁾. Da hierdurch die Selbständigkeit der Ideen, die meinen Arbeiten zugrunde liegen, in Zweifel gestellt wird, sehe ich mich zu folgenden Bemerkungen genötigt.

Meine theoretischen Anschauungen über photochemische Prozesse leitete ich schon seit langer Zeit aus meinen Versuchen in Gemeinschaft mit Prof. Luther und aus meinen eigenen photochemischen Experimenten her. Bei Anwendung meiner thermodynamischen Anschauungen auf die photochemische Umwandlung des Anthracens in Dianthracen kam ich zu der Konsequenz, daß lediglich thermodynamische Annahmen genügen, den Verlauf der Versuche vor Luther und Weigert³⁾ quantitativ zu erklären. Die ausführliche Begründung und die Ableitung der von mir benutzten Formeln sind in einer im Juni vorigen Jahres publizierten Abhandlung niedergelegt, auf die hier verwiesen sei⁴⁾.

Hr. Byk wendete seine thermodynamischen Anschauungen gleichfalls auf die Versuche von Luther und Weigert⁵⁾ an. Da die Sätze der Thermodynamik eindeutig sind, so kam er auf einem anderen Wege, als der von mir eingeschlagene, zu analogen Formeln wie ich, die jedoch in ihrer Form zum Vergleich mit den Versuchen weniger vorteilhaft waren, als meine. Seine Grundannahme, daß die in chemische Energie umgewandelte Strahlungsenergie ein konstanter Bruch-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 850 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 1148 [1909]; vergl. auch Chem. Zentralbl. **1909**, I., 1531.

³⁾ Zeitschr. für physik. Chem. **51**, 297; **53**, 385 [1905].

⁴⁾ Zeitschr. für physik. Chem. **63**, 459 [1908]. Hier führte ich auch an (Anm. S. 459), daß die von mir durchgeführten Überlegungen schon vor der ersten Veröffentlichung von Hrn. Byk entstanden sind. Ich gab auch die Gründe an, die mich veranlaßten, damals noch von der Drucklegung abzu-
sehen. Nach diesen ausdrücklich von mir abgegebenen Erklärungen muß es zum mindesten erstaunlich erscheinen, daß Hr. Byk die An-
gelegenheit so hinstellt, als ob ich lediglich seine Ideen benutze.

teil der Gesamtenergie ist, konnte er nicht quantitativ beweisen¹⁾. Er hat dies weder für zwei naheliegende Temperaturen noch für zwei naheliegende Konzentrationen getan. Wie Hr. Byk jedoch angibt, hat er seine Formeln in weitgehendem Maße mit den Versuchen von Luther und Weigert »verglichen«²⁾. Er vergißt jedoch an dieser Stelle auch anzugeben, daß er keine Übereinstimmung gefunden hat. Bestätigt hat er seine thermodynamischen Formeln demnach nicht. In dieser nicht quantitativ gestützten Form ist seine Grundannahme nicht neu. Denn mit denselben Worten steht sie schon im Grundriß der allgemeinen Chemie von Ostwald, S. 496 [1899]. Zur Erklärung der Versuche von Luther und Weigert braucht Hr. Byk daher eine thermodynamische und elektrochemische Hypothese³⁾. Dies allein ist die publizierte Theorie von Hrn. Byk.

Untersuchen wir jetzt kurz, welche Konsequenzen diese Theorie bedingt:

1. Aus den von Hrn. Byk angestellten Betrachtungen folgt, daß das Dianthracen bei steigender Temperatur immer unbeständiger wird, da der Temperaturkoeffizient der freien Energie ausdrücklich positiv angenommen wird⁴⁾. Meine Versuche zeigen dagegen, daß Dianthracen bei hoher Temperatur immer beständiger wird und sich auch ohne Licht bildet.

2. Die Zunahme der Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens im Licht mit der Temperatur wird nach der Theorie des Hrn. Byk »erst durch die elektromagnetische Auffassung verständlich«⁵⁾. Eine Vorausberechnung photochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten von einer Temperatur auf eine andere ist daher nicht ohne besondere elektrische Messungen möglich.

Ich dagegen erklärte schon in meiner ersten Veröffentlichung⁶⁾ den positiven Temperaturkoeffizienten rein thermodynamisch durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur zugunsten des Dianthracens, bestätigte dies in meinen neuen Versuchen und

¹⁾ Hr. Byk nimmt an, daß ich dieselben Voraussetzungen mache, wie er. Dies ist jedoch ein Irrtum. Ich führte die Konstanz als Faktor erst ein, nachdem ich sie experimentell ermittelt hatte.

²⁾ Diese Berichte **42**, 1147 [1909].

³⁾ Daß Hr. Byk gerade auf den elektrochemischen Teil seiner Theorie großen Wert legt und ihn nicht nur als »zweite Annäherung« betrachtet, geht schon aus dem Titel seiner dritten Veröffentlichung derselben Sache hervor, in dem er den thermodynamischen Teil überhaupt nicht erwähnt.

⁴⁾ Ztschr. für physik. Chem. **62**, 484 [1908].

⁵⁾ Byk ebenda.

⁶⁾ l. c.

konnte quantitativ Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen voraus berechnen¹⁾).

3. Die Bestimmung des Ausnutzungsfaktors der strahlenden Energie ist nach der Theorie von Hrn. Byk ebenfalls nicht ohne besondere elektrische Messungen möglich. Da meine Theorie derselben nicht bedarf, so ist der von mir berechnete Zahlenwert tatsächlich diese Größe.

Daß Hr. Byk der experimentellen Bestimmung dieser wichtigen Größe mit so großem Interesse entgegensteht, ist durchaus berechtigt. Die Aufgabe stammt jedoch nicht von ihm, wie er anzunehmen scheint²⁾, sie wurde vielmehr schon vor ca. 40 Jahren von Pfeffer in demselben Sinne gestellt³⁾ und experimentell bearbeitet. Für die photochemische Anthracen-Dianthracen-Reaktion wurde schon 3 Jahre vor Hrn. Byk von Luther und Weigert mit den Worten: »für eine später mitzuteilende Betrachtung über die Vernetzung der strahlenden Energie«⁴⁾ auf die beabsichtigte Lösung dieser Aufgabe hingewiesen.

Falls Hr. Byk meine neuen Versuche als Stützen seiner thermodynamisch-elektrochemischen Theorie zu benutzen gedenkt, so zeichnet sich dieselbe durch eine etwas zu große Dehnbarkeit aus. Sie läßt Vergleiche zu, ohne daß es Hrn. Byk vorläufig wichtig zu sein scheint, wie diese Vergleiche ausfallen. Sie stellt Aufgaben und bleibt immer noch bestehen, auch wenn die Lösung dieser Aufgaben ein entgegengesetztes Resultat ergibt. Meine einfachere, rein thermodynamische Theorie dagegen wurde von mir quantitativ bestätigt und ließ Vorhersagungen zu, die quantitativ eintrafen. Ich stelle dieselbe jedoch auch jetzt noch nicht als vollkommen gesichert hin, da, wie ich schon in meiner letzten Mitteilung erwähnte⁵⁾, die Anzahl der Versuche immer noch klein ist. Ich möchte jedoch an dieser Stelle ausdrücklich betonen, daß eine rein thermodynamische Behandlung photochemischer Prozesse und ihre quantitative Bestätigung bei der Anwendung auf ein umfangreiches experimentelles Material zum erstenmal von mir publiziert worden ist. Hieran ändert die Tatsache nichts, daß Hr. Byk jetzt für tiefe Temperaturen die elektromagnetische Hälfte seiner (allerdings vor mir publizierten) komplizierteren Theorie fallen

¹⁾ Diese Berichte **42**, 852 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 1145, Anm. [1909].

³⁾ Pogg. Ann. **148**, 88 [1873].

⁴⁾ Ztschr. für physik. Chem. **53**, 393 [1905]. Aus dieser Bemerkung geht auch hervor, daß die thermodynamische Behandlung des Problems schon lange vor Hrn. Byk beabsichtigt war.

⁵⁾ Diese Berichte **42**, 851 [1909].

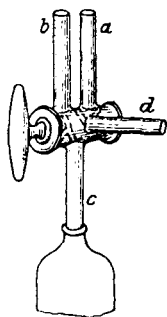
läßt¹⁾, trotzdem dieselbe gerade für dieses Temperaturgebiet ein besonders starkes Hervortreten der wichtigen photochemischen »Jouleschen Wärme« vorhersehen ließ.

Diese Priorität veranlaßt mich, neben der Tatsache, daß Prof. Luther und ich die einzigen Bearbeiter des in Frage stehenden Gebietes geblieben sind (die seit 1 1/2 Jahren von Hrn. Byk versprochenen Versuche sind bis jetzt noch nicht publiziert), meine photochemischen Versuche auf Grund meiner eigenen Anschauungen, die nicht identisch mit den bis jetzt veröffentlichten von Hrn. Byk sind, wie bisher fortzusetzen. Ich werde die Arbeiten desselben in Zukunft nur dann berücksichtigen, wenn sie tatsächlich neues Material zur Klärung der Probleme enthalten werden.

265. J. F. Spencer: Eine Modifikation der Hempelschen Gasbürette.

(Eingegangen am 3. Mai 1909.)

Beim Gebrauch der Hempelschen Bürette für gewöhnliche Gasanalysen liegt eine der Hauptschwierigkeiten in der vollständigen Entfernung der Luft aus der Röhre, welche die Bürette mit der Absorptionspipette verbindet. Wenn konzentrierte Kalilauge als Absorptionsmittel verwandt wird, ist dieses noch schwerer, weil die Kalilauge es höchst schwierig macht, die Gummiverbindung sicher zu gestalten. Die durch diese Ursache veranlaßten Irrtümer können vollständig ausgeschlossen werden, wenn man den Spezialhahn verwendet, der in diesem Artikel beschrieben wird. Dieser Hahn ist ein vier-



wegiger, er besteht aus zwei oberen Röhren *a* und *b* (siehe Figur), einem Rohr *c*, das direkt an die Bürette angeschmolzen ist, und einem Rohr *d*, das im rechten Winkel zu der Länge des Hahnes steht. Die beiden Röhren *a* und *b* können jede mit der Röhre *c* verbunden sein und leiten dadurch direkt in die Bürette hinein, so daß sie infolgedessen zur Zuführung von Gasproben gebraucht werden können oder zur Verbindung mit einer Absorptionspipette. Diese beiden Röhren können aber auch direkt mit der Seitenröhre *d* verbunden werden, *d* kann aber niemals direkt mit der Bürette in Verbindung kommen. Die Verwendung der Röhre *d* ist eine zweifache. Erstens dient sie zur Entfernung der Luft aus der

¹⁾ Diese Berichte 42, 1148 [1909].