Über Licht- und Dunkelreaktionen mit Gegen- und Folgewirkung

Von

Rudolf Wegscheider, wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissensch.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1929)

Zeichenerklärung.

A Anfangskonzentration des Ausgangsstoffs.
x Konzentrationsveränderliche der ersten Reaktion.
y Konzentrationsveränderliche der Gegenreaktion.
$u = x - y$ Konzentrationsverminderung des Ausgangsstoffs.
z Konzentrationsveränderliche der Folgereaktion (Konzentration des Endprodukts).
w Konzentration des Zwischenprodukts.
G Gleichgewichtskonstante der beiden ersten Reaktionen.
V Gegenverhältnis (siehe Abschnitt VI, letzter Absatz).
I Lichtintensität.
$\varkappa$ Absorptionskonstante.
t Zeit, s, S Weg (Schichtdicke). n Loschmidtsche Zahl für 1 Mol.
h Wirkungsquantum.
ν Schwingungszahl.

Bekanntlich ist die Kinetik der photochemischen Reaktionen besonders verwickelt, weil sich die beobachtbare Gesamtreaktion wohl immer aus einer Anzahl von Teilreaktionen zusammengesetzt und weil im allgemeinen die Lichtintensität an verschiedenen Stellen des reagiernden Systems verschieden ist. Dazu kommen die bisher wenig berücksichtigten Schwierigkeiten, die bei Anwendung von nicht homogenem Licht auftreten [1]. Einfach wird die Sache nur, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit von der absorbierten Lichtmenge, aber nicht von irgendeiner Konzentration abhängt. Die sichergestellten Fälle dieser Art sind nicht zahlreich [2]. Nimmt man an, daß der Primärvorgang immer in der Aktivierung einer Molekel durch das Licht besteht, so ist die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges nur dann der absorbierten Lichtenergie proportional, wenn eine Rückverwandlung der aktivierten Molekeln in den inaktiven Ausgangsstoff nicht stattfindet und alle Reaktionen, die von den aktivierten Molekeln zu den Endprodukten führen, praktisch unendlich rasch verlaufen (W. 277). In der Mehrzahl der Fälle

[1] Vergl. Wegscheider, Zeitschr. physik. Chem. *103* (1923), 295. Zitate aus dieser Abhandlung sind im folgenden einfach mit W. und der Seitenzahl angegeben. Die Bezeichnungen der früheren Abhandlung sind hier meist beibehalten.

[2] Siehe dazu Allmand, Zeitschr. physik. Chem. *120* (1926), 12.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

hängt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion nicht bloß von der absorbierten Lichtmenge ab, sondern ist auch eine Funktion der Konzentrationen. Auch ist sie häufig nicht einmal der Lichtintensität proportional, sondern einer Potenz derselben (in vielen Fällen der Quadratwurzel[3]. Die Darstellung solcher Vorgänge ist bisher fast immer unter Annahme der Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes für den Primärvorgang und unter Zugrundelegung der klassischen Kinetik versucht worden. Diese Grundlagen sollen auch im folgenden beibehalten werden. Es wird sich zeigen, daß die klassische Kinetik verschiedene, bisher nicht befriedigend gedeutete Erscheinungen erklären kann.

Die neueren Betrachtungen über die Vorgänge bei den einzelnen Zusammenstößen der Molekeln lassen es als denkbar erscheinen, daß die Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten der klassischen Kinetik Einschränkungen erfahren kann. Aber die Schlüsse, die man aus solchen Betrachtungen auf den Verlauf photochemischer Reaktionen ziehen könnte, stehen zum Teil mit den Beobachtungen in Widerspruch[4]. Es müssen also weitere Untersuchungen abgewartet werden, ehe die Stoßtheorien mit einiger Sicherheit verwendet werden können.

Auf dem Boden der klassischen Kinetik spielt jetzt die Annahme eine große Rolle, daß die Konzentration eines in kleiner Menge auftretenden Zwischenproduktes als konstant betrachtet werden könne. Diese Annahme ist wohl zuerst von Bodensein[5a] eingeführt und dann von K. F. Herzfeld[5b] verwendet worden, um die merkwürdige Geschwindigkeitsgleichung zu erklären, die Bodenstein und Lind[6] für die Bromwasserstoffbildung aus den Elementen im Dunklen gefunden hatten. Bodenstein und Lütkemeyer[7] haben dann diese Annahme auch zur Erklärung der ähnlich gebauten Gleichung der photochemischen Bromwasserstoffbildung verwendet, in der die Geschwindigkeit der Quadratwurzel aus der Lichtintensität proportional ist. Die gleiche Annahme ist auch in mehreren anderen Fällen zur Erklärung der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Quadratwurzel aus der Lichtintensität verwendet worden[8].

Zu diesem Zweck werden Kettenreaktionen mit zwei instabilen Zwischenprodukten angenommen, derart, daß auch bei einer Folgereaktion aktivierte Molekeln gebildet werden und daß eine Molekel des lichtempfindlichen Stoffs bei der Aktivierung in zwei Molekeln zerfällt. Das Reaktionsschema ist

---

[3] Vergl. die Zusammenstellung bei Berthoud, Photochimie, Paris 1928, S. 117; ferner Bhattacharya und Dhar. Zeitschr. anorg. Chem. *175*, (1928), 357.

[4] Siehe z. B. Bodenstein und Lütkemeyer, Zeitschr. physik. Chem. *114*, (1925), 233; Bodenstein, ebendort *120*, (1926), 135.

[5a] Zeitschr. physik. Chem. *85*, (1913), 347, 349.

[5b] Ann. Phys. [4] *59*, (1919), 655.

[6] Zeitschr. physik. Chem. *57* (1906), 168.

[7] Zeitschr. physik. Chem. *114*, (1925), 221.

[8] Siehe Berthoud: Photochimie, S. 119 ff.

I. $A \rightleftarrows 2A'$ II. $A' + B \rightarrow B' + C$ III. $B' + A \rightarrow D + A'$,

wo A und B Ausgangsstoffe, A' und B' unbeständige Zwischenprodukte, C und D Endprodukte oder Summen von Endprodukten sind. C und D können auch miteinander identisch sein. Die Geschwindigkeitsgleichungen sind

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 \varkappa I [A] - k_1' [A']^2 \tag{1}$$

$$\frac{d[A']}{dt} = 2 k_1 \varkappa I [A] - 2 k_1' [A']^2 - k_2 [A'] [B] + k_3 [B'] [A] \tag{2}$$

$$\frac{d[B']}{dt} = k_2 [A'] [B] - k_3 [B'] [A] \tag{3}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [A'] [B] \tag{4a}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3 [B'] [A] \tag{4b}$$

Setzt man $d[A'] / dt = d[B'] \quad dt = 0$, so folgt aus (2) und (3)

$$[A']^2 = \frac{k_1 \varkappa I [A]}{k_1'} \tag{5}$$

Damit gehen die Gleichungen (4) über in

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k_2 [B] \sqrt{\frac{k_1 \varkappa I [A]}{k_1'}} \tag{6}$$

Alle erwähnten Ableitungen werden durch den Einwand von Skrabal[9] getroffen, daß die Annahme konstanter Konzentration der in kleiner Menge auftretenden Zwischenprodukte mit der klassischen chemischen Kinetik nicht verträglich ist. Die Richtigkeit dieses Einwandes kann man ohne jede Rechnung einsehen. Wenn ein unbeständiges Zwischenprodukt aus den Ausgangsstoffen erst bei der Reaktion (z. B. durch Belichtung) entsteht, so ist sowohl seine Anfangs- als seine Endkonzentration Null, letztere weil diese Reaktionsmechanismen die vollständige Überführung in das Endprodukt annehmen. Dazwischen muß notwendig ein Maximum der Konzentration des Zwischenproduktes liegen. Nichtsdestoweniger kann die Annahme konstanter Konzentration des Zwischenproduktes praktisch brauchbar sein, wenn diese Bedingung in einem genügend großen Bereich mit guter Annäherung erfüllt ist. Die Forscher, die sich dieser Annahme bedienten, haben eine solche näherungsweise Richtigkeit ohne Beweis als selbstverständlich betrachtet.

Skrabal hat auch gezeigt, daß man die Bodenstein-Lindsche Gleichung für die Bromwasserstoffbildung im Dunklen mit einer zulässigen Vernachlässigung aus der Annahme ableiten kann, daß ein sich sehr rasch einstellendes Gleich-

[9] Ann. Phys. [4] *82*, 138; *84*, (1927), 624.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gewicht[9a] $Br_2 \rightleftarrows 2\,Br$ vorgelagert ist. Die Konzentrationen der unbeständigen Zwischenprodukte ergeben sich dabei als veränderlich, wie es sein muß.

Die Annahme eines solchen Gleichgewichtes kann für die Dunkelreaktion ohne Bedenken gemacht werden, da solche Dissoziationsgleichgewichte sich erfahrungsgemäß sehr rasch einstellen. Sie würde auch bei dem früher angegebenen Schema einer Lichtreaktion zu demselben Ergebnis führen, wie die Annahme konstanter Konzentration der Zwischenprodukte, da sich aus $d[A]/dt = 0$ unmittelbar Gleichung (5) ergibt (siehe dazu Abschnitt VI). Aber bei Lichtreaktionen kann diese Annahme nicht gemacht werden, da sie mit dem Einsteinschen Äquivalentgesetze nicht verträglich ist. Denn nach ihm ist die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 1/nh\nu$ (siehe z. B. W. 279). Sie ist also eine endliche kleine Größe. Da auch I und $\varkappa$ endlich sind, kann die Aktivierung und daher auch ihre Gegenreaktion nicht unendlich rasch verlaufen. Dem entspricht auch die Erfahrung, daß jene photochemischen Reaktionen, deren Gesamtverlauf dem Einsteinschen Äquivalentgesetz folgt, mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehen. Es besteht aber, wie im folgenden gezeigt wird, die Möglichkeit, daß eine Beziehung von der Form der Bedingung eines vorgelagerten Gleichgewichtes genügend annähernd erfüllt ist. Der Reaktionsverlauf verhält sich dann so, *als ob* ein Gleichgewicht vorgelagert wäre.

Die Entscheidung, ob und in welchen Fällen die Konzentration eines Zwischenproduktes als konstant angenommen werden oder eine Bedingung von der Form einer Gleichgewichtsbedingung eingeführt werden kann, kann kaum allgemein gegeben werden, da die Differentialgleichungssysteme nicht durchwegs monomolekularer Dunkelreaktionen[10] und der meisten photochemischen Reaktionen (W. 280) nicht geschlossen integrierbar sind. Auch wenn die Integration ausführbar ist, ist die allgemeine Erörterung der Integrale, welche nicht ganz einfache Funktionen der Konstanten enthalten, und ebenso die Schätzung der durch Einführung von Vernachlässigungen entstehenden Fehler schwierig. Ich habe es daher vorgezogen, Zahlenbeispiele zu rechnen. So kann man der „mathematischen Sackgasse" entgehen, in der nach Rakowski (a. a. O., S. 340) die chemische Kinetik endet.

I. Ein einfaches Modell einer photochemischen Reaktion bei schwacher Lichtabsorption.

Das wirksame Licht werde nur von einem Stoff absorbiert. Je eine Molekel dieses Stoffes werde entsprechend dem Ein-

---

[9a] Vergl. Wegscheider, diese Zeitschr. *109* (1900), 698, oder Zeitschr. physik. Chem. *35* (1900), 517, § 6a.

[10] Rakowski, Zeitschr. physik. Chem. *57* (1907), 321.

steinschen Gesetz in den aktivierten Zustand übergeführt und dann teilweise wieder inaktiviert, teilweise in einen stabilen Endzustand übergeführt. Reaktionen:

$$M \underset{\text{dunkel, } y, k'}{\overset{\text{Licht, } x, k}{\rightleftarrows}} M', \quad M' \underset{z.K}{\rightarrow} X$$

Die Integration der Geschwindigkeitsgleichungen für diesen Fall habe ich bereits gegeben (W. 293, Gl. 40, in der, wie dort angegeben, $B = 1$ zu setzen ist). In der Gestalt, wie das Integral dort steht, bezieht es sich auf den Fall, daß das Volum des Reaktionsgemisches V größer sein kann als der vom Licht durchflossene Raum qS. Im folgenden wird angenommen, daß das ganze Reaktionsvolum vom Licht durchflossen werde, also $V = qS$. Dadurch wird die im Integral vorkommende Hilfsgröße N

$$N = k\varkappa I_0 \tag{7}$$

Wegen $-dI = \varkappa I c ds$ ist $\varkappa I = -dI/cds$. Da $-dI/ds$ die Abnahme der Lichtintensität (Lichtdurchfluß durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit) in der Strecke eins ist, bedeutet es die Lichtabsorption in der Volumeinheit, welche die Konzentration c enthält. Daher ist $\varkappa I$ die Lichtabsorption durch ein Mol in der Zeit eins. Infolge des Einsteinsschen Äquivalentgesetzes ist ferner $k = 1/nh\nu$ (W. 279, Gl. 7), wo n die Loschmidtsche Zahl für ein Mol ist. Daher ist N die Zahl der von einer Molekel in der Zeiteinheit absorbierten Quanten. Man darf nicht daran Anstoß nehmen, daß wegen der bequemeren Rechnung auch große N-Werte benutzt sind. Daß eine Molekel mehr als ein Quant absorbiert, kann vorkommen, wenn ein Teil der Molekeln wieder inaktiviert wird.

Wichtiger ist aber, daß es wegen der Form der Differentialgleichungen nur auf die Verhältnisse der N, k' und K ankommt. Die im folgenden angegebenen x, y, z gelten nicht bloß für die dort angegebenen Konstantenwerte, sondern auch für mit 10^{-a} multiplizierte Werte, wenn gleichzeitig die Zeit mit 10^a multipliziert wird. Denn die Hilfsgrößen C_1 und C_2 sind von diesen Faktoren unabhängig, die Hilfsgrößen ϑ_1 und ϑ_2 werden bei dieser Umwandlung mit 10^{-a} multipliziert, so daß die $e^{\vartheta t}$ und die konstanten Faktoren der Formeln bei dieser Umformung ihre Werte nicht ändern. Dies wird bei Beispiel Nr. 14 noch näher erörtert.

Es sei hervorgehoben, daß für eine bestimmte Reaktion und Temperatur nur k' und K bestimmte Werte haben. Dagegen enthält N außer Materialkonstanten auch die Lichtintensität und ist ihr proportional.

Die den Formeln zugrunde liegende Bedingung, daß die Lichtintensität an allen Stellen des Reaktionsraumes ungefähr dieselbe sei, erfordert kleines $\varkappa S(A - x + y)$. Dies kann durch kleines $\varkappa$ (geringe Absorption), aber auch durch kleine Schichtdicke S und geringe Konzentration A des lichtempfindlichen Stoffes erfüllt werden.

Die Anfangskonzentration A ist im folgenden gleich eins gesetzt. z (die Konzentration des Endproduktes) und $w = x - y - z$ (Konzentration des Zwischenproduktes) sind daher in Bruchteilen der Anfangskonzentration ausgedrückt. Da $C_1 \vartheta_1 =$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$C_2\,\vartheta_2$, ergibt sich

$$w = \frac{1}{K}\left(-C_1\vartheta_1 e^{\vartheta_1 t} + C_2\vartheta_2 e^{\vartheta_2 t}\right) = -\frac{C_1\vartheta_1}{K}\left(e^{\vartheta_1 t} - e^{\vartheta_2 t}\right) \tag{8}$$

Diese Formel ist für die Rechnung zu verwenden, da bei der Bildung von w aus x, y, z meist vielstelliges Rechnen nötig wäre.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich z und damit die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion nicht ändert, wenn man N und K vertauscht. Dagegen ändert sich w bei dieser Vertauschung wegen des Nenners in Gleichung (8).

Das Maximum von w und damit auch das Maximum der Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes liegt bei

$$t_{max} = \frac{\ln \vartheta_2/\vartheta_1}{\vartheta_1 - \vartheta_2} \tag{9}$$

Diese Zeiten sind in den folgenden Tabellen fett gedruckt.

Unter den Beispielen finden sich auch solche, bei denen die Konzentration des Zwischenprodukts hohe Werte erreicht. Solche Fälle sind auch dann denkbar, wenn die Konzentration der aktivierten Molekeln sehr klein bleibt. Sie würden etwa einer Reaktion entsprechen, bei der der Ausgangsstoff (z. B. ein Keton) durch das Licht aktiviert wird und die aktivierten Molekeln sich mit praktisch unendlich großer Geschwindigkeit in ein Umwandlungsprodukt (z. B. ein Enol) verwandeln. Dieses Umwandlungsprodukt verwandelt sich dann zum Teil in den Ausgangsstoff (das Keton), zum Teil in ein Endprodukt. In diesem Fall treten die aktivierten Molekeln in den kinetischen Gleichungen nicht auf, sondern das stabilere Zwischenprodukt, ohne daß an den Formeln etwas zu ändern wäre.

Ich lasse nunmehr Zahlenbeispiele folgen. Die Werte (z) und (w) werden am Schluß dieses Abschnittes besprochen, die Werte $1-z-w$ in Abschnitt III benötigt.

I. Gruppe. $k' = 9$, $K = 0{\cdot}1$ (rasche Inaktivierung des Zwischenstoffs, langsame Bildung des Endprodukts).

Nr. 1. $N = 0{\cdot}25$

t	0·5	**0·873**	1	2	10	50	100
z	0·0010	0·0020	0·0024	0·0050	0·0261	0·1249	0·2344
$10^2 w$	2·647	2·6683	2·6680	2·661	2·605	2·311	2·048

t	200	500	1000
z	0·4141	0·7374	0·9310
$10^2 w$	1·567	0·702	0·185

Nr. 2. $N = 1$

t	0·1	**0·687**	1	2	10	50	100	200	500
z	0·0004	0·0059	0·0089	0·0187	0·0935	0·3902	0·6285	0·8621	0·9930
$10^2 w$	6·294	9·843	9·822	9·725	8·984	6·044	3·682	1·367	0·070

Nr. 3. $N = 10$

t	0·1	**0·3103**	1	2	5	10	20	50	100
	0·0029	0·0134	0·0485	0·0972	0·2287	0·4068	0·6491	0·9274	0·9947
	0·445	0·517	0·500	0·474	0·405	0·311	0·184	0·038	0·0028

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nr. 4. $N = 20$

t	0·1	**0·2087**	1	2	5	10	20	50	100
	0·0046	0·0119	0·0643	0·1266	0·2897	0·4967	0·7473	0·9680	0·9990
	0·648	0·679	0·645	0·602	0·489	0·347	0·174	0·022	0·0007

II. Gruppe. $k' = 5$, $K = 1$.

Nr. 5. $N = 0·01$

t	0·1	0·5739	1	**1·3635**	2	10	50
z	$0·0_45$	0·0007	0·0014	0·0020	0·0031	0·0162	0·0796
$10^3 w$	0·75	1·61	1·658	1·661	1·659	1·637	1·532

t	100	200	500	1000	5000
	0·1531	0·2830	0·5648	0·8106	0·9998
$10^3 w$	1·410	1·193	0·72	0·32	0·0004

Nr. 6. $N = 1$

t	0·1	**0·5739**	1	1·3635	2	10	50
	0·0018	0·0606	0·1169	0·1625	0·2368	0·7624	0·9993
	0·0872	0·1347	0·1287	0·1221	0·1113	0·0347	0·0001

III. Gruppe. $k' = 1$, $K = 1$.

Nr. 7. $N = 10^{-8}$

t	10^7	10^8	10^9
	0·049	0·393	0·993
$10^9 w$	4·76	3·03	0·034
(z)	0·05	0·5	5
$10^9 (w)$	4·75	2·5	—

Nr. 8. $N = 10^{-4}$

t	1	**5·398**	10	100	500	1000	10000
	$0·0_42$	$0·0_325$	$0·0_348$	0·0050	0·0247	0·0487	0·393
$10^5 w$	4·32	4·999	4·998	4·975	4·87	4·76	3·03
(z)	$0·0_45$	$0·0_327$	$0·0_35$	0·005	0·025	0·05	0·5
$10^5 (w)$	5·00	4·999	4·998	4·975	4·875	4·75	2·5

t	20000	50000	100000
z	0·632	0·918	0·993
$10^5 w$	1·84	0·41	0·034
(z)	1	2·5	5
$10^5 (w)$	0	—	—

Nr. 9. $N = 0·01$

t	0·1	0·5	1	2	**2·998**	10	50
z	0·0001	0·0009	0·0029	0·0075	0·0124	0·0463	0·219
$10^3 w$	0·9	3·2	4·3	4·8	4·8	4·7	3·9
(z)	0·0005	0·0025	0·0050	0·01	0·0150	0·05	0·25
$10^3 (w)$	5·00	4·99	4·98	4·95	4·93	4·75	3·75

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

t	100	200	500
z	0·391	0·630	0·917
$10^3 w$	3·0	1·8	0·4
(z)	0·5	1·0	2·5
$10^3(w)$	2·5	0	—

Nr. 10. $N = 1$

t	0·1	0·5	**0·8609**	1	2	10
z	0·0045	0·0788	0·1752	0·2134	0·4555	0·9743
	0·0863	0·2487	0·2749	0·2726	0·2099	0·0098

Nr. 11. $N = 2$

t	0·1	0·5	**0·6232**	0·75	1	1·5	2
	0·0088	0·1370	0·1880	0·2381	0·3349	0·4999	0·6262
	0·1643	0·3993	0·4059	0·4011	0·3704	0·2895	0·2185

t	3	5	10
z	0·7918	0·9355	0·9966
	0·1220	0·0378	0·0020

Nr. 12. $N = 10$

t	0·1	**0·2463**	0·5	1	2	10
z	0·0346	0·1339	0·3067	0·5579	0·8205	0·9999
	0·5729	0·7217	0·6211	0·3983	0·1618	0·0001

IV. Gruppe. $k' = 0·01$, $K = 1$.

Nr. 13. $N = 5$. $t_{max} = 0·4078$.

t	0·1	0·4021	1	2	5	10
	0·021	0·1972	0·5412	0·8302	0·9915	0·9999
w	0·373	0·6679	0·4510	0·1693	0·0085	$0·0_46$
$1-z-w$	0·606	0·1349	0·0078	0·0005	—	—

Nr. 14. $N = 10$

t	10^{-3}	0·01	0·1	0·2	**0·2557**	0·4997	1	2	5
	$\doteq 0$	0·0005	0·036	0·1053	0·1482	0·3264	0·5909	0·8493	0·9925
w	0·0099	0·0947	0·596	0·759	0·774	0·666	0·409	0·151	0·0075
$1-z-w$	0·9901	0·9048	0·368	0·136	0·078	0·018	0	—	—

An diesem Beispiel soll die schon erwähnte Gültigkeit der Berechnung auch für andere Konstantenwerte erläutert werden. Die hier stehenden Zahlen bleiben richtig, wenn man z. B. setzt $N = 10^{-5}$, $K = 10^{-6}$, $k' = 10^{-8}$ und die Zeiten mit 10^6 multipliziert. Bei letzteren Konstantenwerten wird in der Zeiteinheit nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Molekeln aktiviert. Aus Gleichung (7) dieser Abhandlung und Gleichung (7) bei W. 279 folgt

$$N = \frac{\varkappa I_0}{nh\nu} \tag{10}$$

Hierin kann über $\varkappa$ und I_0 verfügt werden. $\varkappa$ muß so gewählt werden, daß die Bedingung der vom Ort unabhängigen Lichtintensität ungefähr er-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

füllt ist. Das ist z. B. der Fall, wenn die Schichtdicke ein *cm*, die Konzentration ein Mol/Liter und $\varkappa = 0{\cdot}01$ (*cm*, Mol/Liter) ist. Dabei werden 0·995% des auffallenden Lichtes absorbiert. Für die Schwingungszahl 75×10^{13} folgt aus den übrigen Zahlenannahmen unter Berücksichtigung des Umstandes, daß $\varkappa$ für Mol/cm^3 den Wert 10 hat, $I_0 = 0{\cdot}071$ cal (cm^2, sec^{-1}). Davon werden 0·000706 cal $= 6 \times 10^{15}$ Quanten in der Sekunde von einem cm^3, der $6{\cdot}0 \times 10^{20}$ Molekeln enthält, absorbiert. Es wird daher in der Sekunde der Bruchteil 10^{-5} der vorhandenen Molekeln (übereinstimmend mit N, wie es sein muß), in der Zeit 10^3 ein Hundertstel der vorhandenen Molekeln aktiviert. Das w der Tabelle ist wegen der Rückverwandlung etwas kleiner.

V. Gruppe. $k' = 0{\cdot}01$, $K = 10$ (geringe Inaktivierungsgeschwindigkeit, große Bildungsgeschwindigkeit des Endprodukts).

Nr. 15 $N = 1$

t	0·1	0·2	**0·2557**	0·4997	1	2	5
	0·036	0·1053	0·1482	0·3264	0·5909	0·8493	0·9925
$10^2 w$	5·96	7·59	7·74	6·66	4·09	1·51	0·075

Entsprechend der früher gemachten Bemerkung über die Vertauschbarkeit von N und K sind die Ziffern bei Nr. 14 und 15 dieselben. z bleibt ungeändert, w ändert sich um eine Zehnerpotenz.

Nr. 16. $N = 3$

t	0·1	0·14	**0·1720**	0·2	0·3	0·4	0·5	1	2
	0·0994	0·1670	0·2239	0·2739	0·4403	0·5773	0·6838	0·9287	0·9964
	0·1598	0·1758	0·1790	0·1771	0·1528	0·1212	0·0927	0·0214	0·0011

Näherungsformeln können nur mit Vorsicht gebraucht werden. Wenn N gegen k' und K sehr klein ist, kann man die Hilfsgrößen vereinfachen zu

$$\vartheta_1 = -\frac{KN}{K+k'}, \quad \vartheta_2 = -(K+k'), \quad C_1 = 1, \quad C_2 = \frac{KN}{P^2} \doteq 0.$$

Wird auch noch die Exponentielle in eine Reihe entwickelt, so erhält man

$$z = A\,\frac{KN}{K+k'}\,t, \quad w = A\,\frac{N}{K+k'}\left(1 - \frac{KN}{K+k'}\,t\right) \tag{11}$$

also eine Reaktion nullter Ordnung. Die mit diesen Formeln berechneten Werte sind bei den Beispielen Nr. 7—9 als (z) und (w) angeführt. Man sieht, daß selbst bei Nr. 7, wo die Bedingung $N \ll K \doteq k'$ weitgehend erfüllt ist, die zahlenmäßige Übereinstimmung im Gebiet der gut meßbaren Umsätze schlecht ist. Eine weitere Verkleinerung von N würde daran nichts ändern, wie der Vergleich von Nr. 7 und 8 zeigt. Der Fehler entsteht wesentlich dadurch, daß bei der Reihenentwicklung von $e^{\vartheta_1 t}$ nur die erste t-Potenz beibehalten wurde. Gut meßbare Umsätze treten erst bei großen t-Werten auf; dann ist der Exponent nicht mehr genügend klein.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

t	100	200	500
z	0·391	0·630	0·917
$10^3 w$	3·0	1·8	0·4
(z)	0·5	1·0	2·5
$10^3(w)$	2·5	0	—

Nr. 10. $N = 1$

t	0·1	0·5	**0·8609**	1	2	10
z	0·0045	0·0788	0·1752	0·2134	0·4555	0·9743
	0·0863	0·2487	0·2749	0·2726	0·2099	0·0098

Nr. 11. $N = 2$

t	0·1	0·5	**0·6232**	0·75	1	1·5	2
	0·0088	0·1370	0·1880	0·2381	0·3349	0·4999	0·6262
	0·1643	0·3993	0·4059	0·4011	0·3704	0·2895	0·2185

t	3	5	10
z	0·7918	0·9355	0·9966
w	0·1220	0·0378	0·0020

Nr. 12. $N = 10$

t	0·1	**0·2463**	0·5	1	2	10
z	0·0346	0·1339	0·3067	0·5579	0·8205	0·9999
	0·5729	0·7217	0·6211	0·3983	0·1618	0·0001

IV. Gruppe. $k' = 0·01$, $K = 1$.

Nr. 13. $N = 5$. $t_{max} = 0·4078$.

t	0·1	0·4021	1	2	5	10
	0·021	0·1972	0·5412	0·8302	0·9915	0·9999
w	0·373	0·6679	0·4510	0·1693	0·0085	$0·0_46$
$1-z-w$	0·606	0·1349	0·0078	0·0005	—	—

Nr. 14. $N = 10$

t	10^{-3}	0·01	0·1	0·2	**0·2557**	0·4997	1	2	5
	$\doteq 0$	0·0005	0·036	0·1053	0·1482	0·3264	0·5909	0·8493	0·9925
w	0·0099	0·0947	0·596	0·759	0·774	0·666	0·409	0·151	0·0075
$1-z-w$	0·9901	0·9048	0·368	0·136	0·078	0·018	0	—	—

An diesem Beispiel soll die schon erwähnte Gültigkeit der Berechnung auch für andere Konstantenwerte erläutert werden. Die hier stehenden Zahlen bleiben richtig, wenn man z. B. setzt $N = 10^{-5}$, $K = 10^{-6}$, $k' = 10^{-8}$ und die Zeiten mit 10^6 multipliziert. Bei letzteren Konstantenwerten wird in der Zeiteinheit nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Molekeln aktiviert. Aus Gleichung (7) dieser Abhandlung und Gleichung (7) bei W. 279 folgt

$$N = \frac{\varkappa I_0}{nh\nu} \tag{10}$$

Hierin kann über $\varkappa$ und I_0 verfügt werden. $\varkappa$ muß so gewählt werden, daß die Bedingung der vom Ort unabhängigen Lichtintensität ungefähr er-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

füllt ist. Das ist z. B. der Fall, wenn die Schichtdicke ein *cm*, die Konzentration ein Mol/Liter und $\varkappa = 0{\cdot}01$ (*cm*, Mol/Liter) ist. Dabei werden 0·995% des auffallenden Lichtes absorbiert. Für die Schwingungszahl 75×10^{13} folgt aus den übrigen Zahlenannahmen unter Berücksichtigung des Umstandes, daß $\varkappa$ für Mol/cm^3 den Wert 10 hat, $I_0 = 0{\cdot}071$ cal (cm^2, sec^{-1}). Davon werden 0·000706 cal $= 6 \times 10^{15}$ Quanten in der Sekunde von einem cm^3, der $6{\cdot}0 \times 10^{20}$ Molekeln enthält, absorbiert. Es wird daher in der Sekunde der Bruchteil 10^{-5} der vorhandenen Molekeln (übereinstimmend mit N, wie es sein muß), in der Zeit 10^3 ein Hundertstel der vorhandenen Molekeln aktiviert. Das w der Tabelle ist wegen der Rückverwandlung etwas kleiner.

V. Gruppe. $k' = 0{\cdot}01$, $K = 10$ (geringe Inaktivierungsgeschwindigkeit, große Bildungsgeschwindigkeit des Endprodukts).

Nr. 15 $N = 1$

t	0·1	0·2	**0·2557**	0·4997	1	2	5
	0·036	0·1053	0·1482	0·3264	0·5909	0·8493	0·9925
$10^2 w$	5·96	7·59	7·74	6·66	4·09	1·51	0·075

Entsprechend der früher gemachten Bemerkung über die Vertauschbarkeit von N und K sind die Ziffern bei Nr. 14 und 15 dieselben. z bleibt ungeändert, w ändert sich um eine Zehnerpotenz.

Nr. 16. $N = 3$

t	0·1	0·14	**0·1720**	0·2	0·3	0·4	0·5	1	2
	0·0994	0·1670	0·2239	0·2739	0·4403	0·5773	0·6838	0·9287	0·9964
	0·1598	0·1758	0·1790	0·1771	0·1528	0·1212	0·0927	0·0214	0·0011

Näherungsformeln können nur mit Vorsicht gebraucht werden. Wenn N gegen k' und K sehr klein ist, kann man die Hilfsgrößen vereinfachen zu

$$\vartheta_1 = -\frac{KN}{K+k'},\ \vartheta_2 = -(K+k'),\ C_1 = 1,\ C_2 = \frac{KN}{P^2} \doteq 0.$$

Wird auch noch die Exponentielle in eine Reihe entwickelt, so erhält man

$$z = A\,\frac{KN}{K+k'}\,t,\ w = A\,\frac{N}{K+k'}\left(1 - \frac{KN}{K+k'}\,t\right) \tag{11}$$

also eine Reaktion nullter Ordnung. Die mit diesen Formeln berechneten Werte sind bei den Beispielen Nr. 7—9 als (z) und (w) angeführt. Man sieht, daß selbst bei Nr. 7, wo die Bedingung $N \ll K \doteq k'$ weitgehend erfüllt ist, die zahlenmäßige Übereinstimmung im Gebiet der gut meßbaren Umsätze schlecht ist. Eine weitere Verkleinerung von N würde daran nichts ändern, wie der Vergleich von Nr. 7 und 8 zeigt. Der Fehler entsteht wesentlich dadurch, daß bei der Reihenentwicklung von $e^{\vartheta_1 t}$ nur die erste t-Potenz beibehalten wurde. Gut meßbare Umsätze treten erst bei großen t-Werten auf; dann ist der Exponent nicht mehr genügend klein.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Dagegen kann man schon bei Nr. 8 mit genügender Annäherung setzen

$$z = A\,(1 - e^{\vartheta_1 t}),\quad w = \frac{AN}{K+k'}\,e^{\vartheta_1 t},\quad \vartheta_1 = -\frac{KN}{K+k'} \tag{12}$$

Da ϑ_1 bei genügend kleinem N diesem proportional ist, erhält man für gleiche Nt praktisch gleiche Werte von z und $\frac{w}{N}$, wie es die Beispiele zeigen. Die Veränderlichkeit der Konzentration des Zwischenprodukts bleibt daher dieselbe, wenn man w durch Verkleinerung des N noch kleiner macht. Alle diese Formeln geben das Maximum von w nicht wieder und versagen überhaupt bei kleinen Zeiten, weil dann die zweite Exponentielle nicht vernachlässigt werden darf.

II. Die Veränderlichkeit der Konzentration des Zwischenproduktes mit der Zeit.

Folgende Zusammenstellung enthält den roh geschätzten Umsatz- (z) Bereich, in dem die Konzentration des Zwischenprodukts in grober Annäherung (auf $\pm 5\%$) als konstant betrachtet werden kann. Außerdem ist angegeben der Höchstwert, den die Konzentration des Zwischenprodukts erreicht (w_{max}) und der z-Wert, bei dem dies der Fall ist (z_{max}).

Nr.	1	2	3	4	5	6	8	9
z-Bereich von	0·001	0·002	0·005	0·004	$0{\cdot}0_3 6$	0·03	$0{\cdot}0_3 2$	0·003
bis	0·09	0·1	0·1	0·11	0·10	0·16	0·08	0·12
	0·027	0·098	0·52	0·68	0·0017	0·13	$0{\cdot}0_4 5$	0·0048
	0·002	0·006	0·013	0·012	0·002	0·06	$0{\cdot}0_3 25$	0·012

Nr.	10	11	12	13	14	15	16
z-Bereich von	0·08	0·11	0·08	0·15	0·08	0·08	0·11
bis	0·3	0·34	0·26	0·3	0·28	0·28	0·38
	0·27	0·41	0·72	0·67	0·77	0·077	0·18
	0·18	0·19	0·13	0·20	0·15	0·15	0·22

Eine ungefähre Konstanz der Konzentration des Zwischenprodukts ist höchstens in der Nähe des Maximums zu erwarten. Dieses Maximum liegt im allgemeinen bei kleinen z-Werten. Dann liegt auch der Bereich, in dem allenfalls von ungefährer Konstanz des w gesprochen werden könnte, in einem Bereich, der praktisch nicht oder nur wenig in Betracht kommt (Nr. 1—9). Nur bei größerer Aktivierungsgeschwindigkeit und nicht zu großer Inaktivierungs- und Umwandlungsgeschwindigkeit rückt das Maximum von w in den Bereich des gut meßbaren Umsatzes (Nr. 10—16). Dann tritt auch die ungefähre Konstanz des w in einem gut meßbaren Gebiet auf, umfaßt aber immer nur einen kleinen Teil desselben In der ersten Gruppe bleibt die Konzentration des Zwischenprodukts klein (jedoch mit Ausnahme von Nr. 3 und 4), in der zweiten Gruppe (mit Ausnahme von Nr. 15) erreicht sie hohe Werte. Die Ausnahmen zeigen, daß nicht der Umstand entscheidend ist, ob das Zwischenprodukt in großer Menge da ist oder nicht.

Bei der hier betrachteten Modellreaktion ist daher die Ableitung kinetischer Formeln

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

unter Konstantsetzung der Konzentration des Zwischenproduktes unzulässig. Es kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, daß bei verwickelteren Reaktionen die Konzentration des Zwischenproduktes ein flacheres Maximum haben und daher in einem größeren Bereich annähernd konstant sein kann. Aber diese Annahme darf nicht von vornherein gemacht, sondern ihre Zulässigkeit muß in jedem Fall bewiesen werden.

Auch die von Herzfeld geäußerte und von Skrabal[11] angenommene Auffassung, daß das Konstantsetzen der Konzentration eines unbeständigen Zwischenproduktes darum zu richtigen Ergebnissen für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion führe, weil die absoluten Änderungen der Konzentration des Zwischenproduktes klein seien gegenüber den absoluten Änderungen der Konzentration des Ausgangsstoffes, ist bei der hier betrachteten Modellreaktion nicht anwendbar; denn die Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes ist der Konzentration des Zwischenproduktes proportional. Man kann sich daher auch in verwickelteren Fällen nicht mit dieser Auffassung beruhigen, ohne ihre Zulässigkeit in dem betreffenden Fall nachgewiesen zu haben.

III. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion von der Lichtintensität.

Winther[12] hat hervorgehoben, daß bei der von ihm untersuchten Oxydation des Jodwasserstoffes im Licht und auch bei einigen anderen Reaktionen der Umsatz nicht mit der Lichtintensität fortwährend steigt, sondern einen durch stärkere Energiezufuhr nicht mehr steigerungsfähigen Grenzwert erreicht. Für seinen Fall hat er eine ziemlich verwickelte Erklärung gegeben. An dem Beispiel der hier betrachteten Modellreaktion soll gezeigt werden, daß diese Erscheinung nach der klassischen Kinetik zu erwarten ist, wenn sich an den photochemischen Primärvorgang langsam verlaufende Folgereaktionen anschließen.

Fragt man nach dem Einfluß der Lichtintensität auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion, so kann man ansetzen

$$v = dz/dt = CI^b\,(A - z) \tag{13}$$

wo C die Geschwindigkeitskonstante.

Hat man die Werte der Geschwindigkeit bei gleichem Umsatz z für zwei verschiedene Lichtstärken, so ergibt sich

$$b = \frac{\log v_1/v_2}{\log I_1/I_2} \tag{14}$$

[11] Ann. Phys. IV, *84* (1927), 637.
[12] Zeitschr. physik. Chem. *108* (1924), 257.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Statt I kann in dem hier benutzten Beispiel das damit proportionale N eingesetzt werden.

Wünscht man die Geschwindigkeiten bei ihrem Maximum zu vergleichen, so ist im Zähler noch $-\log \frac{1-z_1}{1-z_2}$ hinzuzufügen.

Da bei dem hier behandelten Beispiel die Lichtabsorption gering ist, hängt I nicht von der Zeit ab. Die b-Werte der Gleichung (13) wurden aus den Zahlen des Abschnittes I berechnet. Nötigenfalls wurden die zu gleichen z-Werten gehörigen Geschwindigkeiten durch Interpolation gewonnen. Die Ungenauigkeit der Interpolation verursacht kleine Unebenheiten der b-Werte, kann aber das Ergebnis nicht trüben. Die Tabellen enthalten die Geschwindigkeiten v für verschiedene z oder für das Maximum der Geschwindigkeit.

Aus den Beispielen 1—4 ergeben sich folgende $10^7 v$:

N	$z =$	0·1	0·4	0·6	0·8	Max.
1	$10^3 v =$	8·9	5·95	3·96	1·98	9·84
0·25		2·4	1·61	1·07	0·54	2·67
	$b =$	0·95	0·95	0·94	0·94	0·94
N	$z =$	0·0485	0·0972	0·4068	0·6491	0·9274
10	$10^3 v =$	50·0	47·4	31·1	18·4	3·8
1		9·43	8·95	5·88	3·48	0·72
	$b =$	0·53	0·53	0·53	0·53	0·53
N	$z =$	0·1266	0·4967	0·7473	0·9680	Max.
20	$10^3 v =$	60·2	34·7	17·4	2·2	67·9
10		46	26·5	13·5	1·68	51·7
	$b =$	0·39	0·39	0·37	0·39	0·39

Aus Nr. 5 und 6 folgen folgende v-Werte:

N	$z =$	0·0606	0·1625	0·7624
1	$v =$	0·1347	0·1221	0·0347
0·01		0·00156	0·00139	0·00040
	$b =$	0·97	0·97	0·97

Aus Nr. 8—12 folgen folgende Werte von $10^5 v$:

N	$z =$	0·39	0·63	0·92	Max.
10^{-2}	$10^5 v =$	300	180	40	480
10^{-4}		3·03	1·84	0·41	5·00
	$b =$	1·0	1·0	1·0	0·99
N	$z =$	0·2	0·3	0·45	0·55	0·80
0·01	$10^5 v =$	0·004	0·00348	0·0027	0·0022	$0{\cdot}0_3 97$
1		0·273	0·26	0·21	0·17	0·068
2		0·404	0·385	0·31	0·26	0·105
10		0·72	0·63	0·495	0·40	0·162
0·01 — 1	$b =$	0·68	0·75	0·78	0·77	0·70
1 — 2	$b =$	0·57	0·57	0·56	0·61	0·56
2 — 10	$b =$	0·36	0·31	0·29	0·27	0·27

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aus Nr. 13 und 14 ergeben sich die v-Werte:

N	$z = 0 \cdot 1972$	$0 \cdot 5412$	$0 \cdot 8302$
5	$r = 0 \cdot 6679$	$0 \cdot 4510$	$0 \cdot 1693$
10	$0 \cdot 65$	$0 \cdot 465$	$0 \cdot 17$

Die Geschwindigkeit bei gleichem Umsatz ist hier praktisch unabhängig von der Lichtstärke ($b = 0$).

Aus Nr. 15 und 16 folgt:

N	$z = 0 \cdot 3264$	$0 \cdot 5909$	$0 \cdot 8493$
1	$r = 0 \cdot 666$	$0 \cdot 409$	$0 \cdot 151$
3	$1 \cdot 72$	$1 \cdot 176$	$0 \cdot 425$
	$b = 0 \cdot 86$	$0 \cdot 96$	$0 \cdot 94$

Die Beispiele zeigen, daß bei dem hier behandelten Reaktionsmodell die Geschwindigkeiten der Gesamtreaktion bei gleichem Umsatz nicht der Lichtstärke proportional sind, obwohl diese Proportionalität für den eigentlichen photochemischen Vorgang vorausgesetzt wurde und obwohl alle Reaktionen monomolekular sind. Vielmehr tritt in allen Fällen bei Steigerung der Lichtintensität eine Verminderung der Potenz ein, mit welcher die Lichtintensität die Geschwindigkeit beeinflußt.

Das ergibt sich auch aus sehr stark vereinfachten Näherungsformeln. Für sehr kleine N folgt aus Gleichung (11) Proportionalität der Bildungsgeschwindigkeit des Endprodukts (dz/dt) mit der Lichtintensität. Für sehr große N wird die Hilfsgröße $\vartheta_1 \doteq -K$, $C_1 \doteq 1$, $C_2 \doteq 0$, $z = A\ (1 - e^{-Kt})$, welcher Ausdruck von der Lichtintensität unabhängig ist.

Es ist also möglich, Abweichungen von der ersten Potenz der Lichtintensität ohne Annahme eines besonderen Reaktionsmechanismus zu erklären, wenn diese Potenz eine Funktion der Lichtintensität ist. Ist dagegen diese Potenz innerhalb eines größeren Bereiches von der Lichtstärke unabhängig, so muß die Erklärung im Reaktionsmechanismus selbst gesucht werden.

Die Abhängigkeit des Potenzexponenten von der Lichtstärke tritt auch auf, wenn keine Rückverwandlung der angeregten Molekeln in den Ausgangsstoff eintritt. Für den Fall monomolekularer Reaktionen und geringer Lichtabsorption habe ich die Formeln gegeben (W. 294, Gl. 41). Für sehr große N ergibt sich daraus $z = A\ (1 - e^{-Kt})$, unabhängig von der Lichtstärke.

Die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion von der Lichtstärke, wenn diese hohe Werte hat, beruht nicht darauf, daß die Lichtintensität ausreichen würde, um sofort alle Molekeln zu aktivieren. Dies zeigen die bei Nr. 13 und 14 (Abschnitt II) beigefügten Werte der Konzentration des unveränderten Ausgangsstoffes ($1 - z - w$). Die Erscheinung beruht vielmehr darauf, daß bei hoher Lichtstärke zwar anfangs das Zwischenprodukt, dessen Konzentration die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt, rascher gebildet wird, daß aber später

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die Nachlieferung des Zwischenproduktes infolge der stärker gesunkenen Konzentration des Ausgangsstoffes bei der höheren Lichtintensität langsamer erfolgt.

Wenn die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion nicht proportional der Lichtintensität ist, kann auch die Lichtwirkung bei gleichem Produkt aus Lichtintensität und Zeit (It) nicht von der Lichtstärke unabhängig sein, u. zw. wird in allen Fällen, wo die Geschwindigkeit bei hoher Lichtintensität von dieser unabhängig wird, die Wirkung bei gleichem It mit steigendem I abnehmen müssen. Das zeigen auch die Zahlen der Modellreaktion. Z. B. geben die Nr. 7—12 bei $Nt = 1$ nach steigender Lichtstärke geordnet die Umsätze $z = 0{\cdot}393$, $0{\cdot}393$, $0{\cdot}391$, $0{\cdot}213$, $0{\cdot}137$, $0{\cdot}035$. Bekanntlich tritt bei der Schwärzung der photographischen Platte meist das entgegengesetzte ein. Auch diese Erscheinung wird wohl eine kinetische Erklärung finden müssen [13].

IV. Die Energieaufnahme während der gesamten Reaktionsdauer.

Während die Lichtstärke je nach ihrer Größe in der Geschwindigkeitsgleichung der Gesamtreaktion mit veränderlichem Exponenten auftritt, ist die gesamte Lichtabsorption bis zum völligen Aufbrauch des lichtempfindlichen Stoffes von der Lichtintensität mindestens in vielen Fällen unabhängig. Ich vermute, daß das allgemein gilt, kann aber nur wahrscheinlich machen, daß die Abhängigkeit in allen Fällen nur gering sein wird.

Die Konzentrationsverminderung des lichtempfindlichen Stoffes ist allgemein

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kI_0}{S}(1 - e^{-kSc}) - f.$$

Hierin ist f eine Summe von Geschwindigkeiten von Dunkelreaktionen, welche den inaktiven Ausgangsstoff zurückliefern. f enthält Konzentrationen entstehender Stoffe, aber nicht die Lichtstärke. Es ist aber von der Lichtstärke nicht unabhängig, weil die Konzentrationen während der Reaktion von der Belichtung abhängen. Aus der vorstehenden Gleichung ergibt sich

$$1 - e^{-zSc} = \frac{(f - dc/dt)\,S}{kI_0}.$$

Die absorbierte Lichtenergie für ein cm^2 in der Zeiteinheit ist

$$E = I_0\,(1 - e^{-zSc}),$$

daher die während der ganzen Reaktionsdauer absorbierte Lichtenergie

[13] Vgl. Bodenstein, Z. physik. Chem. 85 (1913), 331; Noddack in Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, XXIII, 607. Übrigens kommt es auch bei der photographischen Platte vor, daß bei großen Lichtintensitäten die Schwärzung langsamer zunimmt als die Lichtintensität (siehe z. B. L. A. Jones und E. Huse, J. Opt. Soc. America 7 (1923), 1107, oder Abridg. Scientific. Publ. Eastman-Kodak 1923, Nr. 193). Ich verdanke den Hinweis auf diese Arbeit Herrn Hofrat J. M. Eder.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$E_\infty \quad I_0 \int_{c=A}^{c=0} (1 - e^{-\varkappa S c})\, d\,t = \frac{S}{k} \int_{c=A}^{c=0} \left(f - \frac{d\,c}{d\,t}\right) d\,t = \frac{S}{k} \left(A + \int_0^\infty f\, d\,t\right) \quad (15)$$

Wird der Ausgangsstoff durch keine Reaktion zurückgebildet, so fällt $\int f dt$ weg. Die Lichtabsorption während der ganzen Reaktionsdauer ist einfach AS/k, wobei AS die Anfangsmenge des Ausgangsstoffes für ein cm^2 belichteter Fläche ist. Setzt man $1/k = nh\nu$, so sieht man, daß das nichts anderes bedeutet, als daß von jeder Molekel ein Quant absorbiert wird.

Aber auch, wenn eine Rückbildung des Ausgangsstoffes stattfindet, kann die totale Absorption von der Lichtstärke unabhängig sein. Das ist z. B. bei der in Abschnitt II behandelten Modellreaktion der Fall. Es ist

$$f \quad Ak'(x - y - z) = -\frac{Ak' C_1 \vartheta_1}{K} (e^{\vartheta_1 t} - e^{\vartheta_2 t}) \quad \text{und} \quad \int_0^\infty f\, d\,t = \frac{Ak'}{K},$$

die gesamte absorbierte Lichtenergie daher

$$E_\infty = \frac{AS}{Kk} (K + k').$$

Allgemein kann ich eine Abhängigkeit des gesamten absorbierten Energie von der Lichtintensität nicht mit Sicherheit ausschließen. Aber da die Lichtintensität in f nicht explizite vorkommt, so ist es wahrscheinlich, daß die Abhängigkeit von der Lichtintensität höchstens die Rolle eines Korrektionsgliedes spielen wird.

V. Die Quantenabsorption, bezogen auf das Endprodukt.

Die Frage soll an drei Beispielen behandelt werden.

1. Verhalten der Modellreaktion.

Unter den gemachten Voraussetzungen (Aktivierung entsprechend dem Einsteinschen Äquivalentgesetz; die aktivierten Molekeln werden teils wieder inaktiviert, teils wandeln sie sich in das Endprodukt um; nur der Ausgangsstoff, aber nicht die aktivierten Molekeln absorbieren; die Lichtintensität ist vom Ort unabhängig) läßt sich die Energieaufnahme für einen bestimmten Umsatz in folgender Weise berechnen.

Wegen $-dI/ds = \varkappa Ic$ ist bei vom Ort unabhängigem I und konstantem c die absorbierte Lichtenergie $\Delta I = \varkappa I_0 cs$. Diese Energie wird von einem rechtwinkligen Parallelepiped von $1\,cm^2$ Querschnitt und $s\,cm$ Länge, also von $s\,cm^3$ in der Sekunde absorbiert. Das Produkt $\varkappa c$ ist von der Volumeinheit unabhängig.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ferner ist $c = A - x + y$. Daher ist die Energieaufnahme in der Zeit dt (während des Umsatzes dz)

$$d E_t = \varkappa I_0 s (A - x + y) d t \tag{16a}$$

und durch Einsetzung de Werte für x und y unter Berücksichtigung von $\frac{\vartheta_1}{\vartheta_1 + N} = -\frac{K + \vartheta_1}{k'}$, $\frac{\vartheta_2}{\vartheta_2 + N} = -\frac{K + \vartheta_2}{k'}$

$$\frac{d E_t}{d t} = \varkappa I_0 s A \left[\left(\frac{\vartheta_1}{K} + 1\right) C_1 e^{\vartheta_1 t} - \left(\frac{\vartheta_2}{K} + 1\right) C_2 e^{\vartheta_2 t} \right] = \varkappa I_0 s A F \tag{16b}$$

wo F den Ausdruck in der eckigen Klammer bedeutet.

Um die Energiezufuhr für den Umsatz dz zu erhalten, ist dE/dt mit dt/dz zu multiplizieren. dt/dz kann aus $z = f(t)$ gewonnen werden. So erhält man, da $C_1 \vartheta_1 = C_2 \vartheta_2$,

$$d E_z = \frac{\varkappa I_0 s F}{- C_1 \vartheta_1 \; (e^{\vartheta_1 t} - e^{\vartheta_2 t})} \, dz \tag{17}$$

Um diese und die folgenden Formeln für bestimmte z-Werte anzuwenden, kann man die zugehörigen t durch Näherungsrechnung ermitteln, was nach dem Newtonschen Verfahren keine Schwierigkeiten macht.

Um die Zahl der Quanten Q zu finden, welche zur Zeit t oder beim Umsatz z auf eine Molekel des Endproduktes entfallen, hat man die Energie durch Division mit $h\nu$ auf Quanten umzurechnen, ferner durch die Zahl der gebildeten Molekeln des Endproduktes zu dividieren. Letztere ist in der Zeit $dt\, s dz \,.\, n$. Dabei ist nach Gleichung 10 $I_0 \varkappa$ durch $Nnh\nu$ zu ersetzen. So erhält man

$$Q_z = \frac{N F}{- C_1 \vartheta_1 \; (e^{\vartheta_1 t} - e^{\vartheta_2 t})} \tag{18}$$

Würde die das Endprodukt liefernde Reaktion die Form $M_1' \rightarrow n M_2$ haben, so würde natürlich auf eine Molekel des Endproduktes nur der n-te Teil von Q_z kommen.

Um die Energiezufuhr für endliche Zeiten und den Mittelwert der Quantenzahl für einen endlichen Umsatz zu finden, integriert man Gleichung 16 b und erhält für die Energieaufnahme von $t = 0$ angefangen

$$E_t = \varkappa I_0 s A \left\{ \frac{K + k'}{K N} + \left(\frac{\vartheta_1}{K} + 1\right) \frac{C_1}{\vartheta_1} e^{\vartheta_1 t} - \left(\frac{\vartheta_2}{K} + 1\right) \frac{C_2}{\vartheta_2} e^{\vartheta_2 t} \right\} = \varkappa I_0 s A G \tag{19}$$

wo G wieder ein Zeichen für den großen Klammerausdruck ist.

Daraus erhält man wie früher für den Mittelwert der auf eine Molekel des Endproduktes entfallenden Quantenzahl in dem

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Umsatzbereich Δz

$$Q_m = AN\Delta G/\Delta z \tag{20}$$

oder, wenn der Umsatzbereich bei $t = 0$ beginnt,

$$Q_{0-z} = ANG/z \tag{21}$$

Wie schon erwähnt, ändern sich x, y, z nicht, wenn man K, k', N und daher auch I_0 mit 10^{-n} und gleichzeitig die Zeiten mit 10^n multipliziert. Bei dieser Umwandlung werden nicht geändert F, dE_z, E_t, Q_z, Q_m. G wird mit 10^n multipliziert, dE_t mit 10^{-n}.

Hervorzuheben ist, daß alle diese Formeln die Zeit enthalten. *Die auf eine Molekel des Endproduktes entfallende Quantenzahl ändert sich daher während des Reaktionsablaufes.* Das ist bisher kaum beachtet worden, ist aber eigentlich immer (nicht bloß in dem hier betrachteten Fall) selbstverständlich, wenn das Licht Molekeln aktiviert und die aktivierten Molekeln auf irgendeine Weise zu den Endprodukten führen. Denn im ersten unendlich kleinen Zeitteilchen tritt nur Aktivierung, aber keine Umwandlung ein; Q_z ist daher unendlich.

Das ergibt sich auch aus Gleichung 18; für $t = 0$ wird $F = 1$ (wegen $-C_2 = 1$ und $C_1\vartheta_1 = C_2\vartheta_2$) und der Nenner 0.

In dem hier behandelten Beispiel ist der Grenzwert von Q_z für $t = \infty$

$$Q_\infty = -\frac{N(K + \vartheta_1)}{K\vartheta_1} \tag{22}$$

wie man durch Divison der Exponentialausdrücke mit $e^{\vartheta_1 t}$ und Übergang zur Grenze findet. Dieser Ausdruck ist selbstverständlich immer positiv. Für sehr kleine N geht er in $(K + k')/K$, für sehr große N in k'/K über.

Mit fortschreitender Reaktion nimmt Q_z fortwährend ab. Denn es ist

$$\frac{dQ_z}{dt} = -\frac{(P^2 - 4KN)\ e^{-Pt}}{K\ (e^{\vartheta_1 t} - e^{\vartheta_2 t})^2} \tag{23}$$

Dieser Ausdruck ist immer negativ, da $P^2 - 4KN$ immer positiv ist. Hiefür ist erforderlich $P^2 - 2KN > 2KN$. Das trifft immer zu; denn es ist $(K - N)^2 > 0$, $K^2 + N^2 > 2KN$, um so mehr $P^2 - 2KN = K^2 + N^2 + k'^2 + 2k'(N + K) > 2KN$. Die Quantenzahl des gebildeten Endproduktes beginnt also mit ∞ und nimmt während der Reaktionsdauer fortwährend bis zu dem angegebenen Grenzwert (Gleichung 22) ab. Der Abfall kann allerdings je nach der Lichtstärke in sehr verschiedener Weise erfolgen.

Eine ganz rohe Darstellung der Veränderlichkeit der Quantenzahlen während des Reaktionsablaufes erhält man durch Näherungsformeln. In erster Näherung kann man die Glieder mit $e^{\vartheta_2 t}$ vernachlässigen. Für sehr kleine N kann man ferner die am Schluß des Abschnittes II angegebenen Vernachlässigungen einführen, ferner ϑ_1/K neben 1 weglassen. Hiedurch geht sowohl Q_z, als Q_{0-z} (Gleichung 21) in $(K + k')/K$ über. Bei sehr kleinem N ist daher die Quantenaufnahme für eine Molekel des Endproduktes mit Ausnahme des Anfangsstadiums ungefähr konstant. Für große N bekommt man durch ähnliche Vernachlässigungen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Formeln, welche die Lichtstärke und die Zeit enthalten; dementsprechend ändert sich die Quantenzahl während des Reaktionsablaufes. Ich setze aber diese Formeln nicht hieher, weil sie quantitativ ganz unzulänglich sind. Die nachfolgenden Zahlenbeispiele beleuchten diese Verhältnisse.

Dagegen ist (in Übereinstimmung mit den Darlegungen des Abschnittes IV) die mittlere Quantenzahl zwischen $t = 0$ und $t = \infty$ von der Lichtintensität unabhängig. Man erhält

$$Q_{0-\infty} = \frac{K + k'}{K} \tag{24}$$

Die nachfolgenden Zahlen beziehen sich auf die früher berechneten Beispiele Nr. 8, 11 und 12. Bei diesen ist $K = k' = 1$. Dagegen hat N der Reihe nach die Werte 10^{-4}, 2 und 10.

z =	0·01	0·1	0·4	0·5	0·9	1·0
			Nr. 8.			
t =	201·4	—	10217	13864	46056	∞
Q_z =	2·00	—	2·00	2·00	2·00	2·00
			Nr. 11.			
t =	0·1073	0·4055	1·183	1·5	4·251	∞
Q_z =	9·39	2·73	1·52	1·46	1·41	1·41
			Nr. 12.			
t =	0·0492	0·1990	0·6601	0·8631	2·588	∞
Q_z =	16·74	2·64	1·11	1·101	1·099	1·099

Da man unmittelbar nicht Quantenzahlen für einen bestimmten Zeitpunkt, sondern für einen bestimmten Zeitbereich erhält, setze ich auch einige mittlere Quantenzahlen für die in der Tabelle angegebenen Umsatzbereiche her.

z-Bereich	0—0·1	0—0·5	0·4—0·5	0·9—1·0
Nr. 11	5·8	2·6	1·48	1·41
Nr. 12	9·1	2·9	1·1	1·1

An den mittleren Quantenzahlen bei nicht zu großem Umsatz zeigt dieses Beispiel eine Erscheinung, welche von Winther[14] hervorgehoben worden ist, nämlich, daß die Quantenzahl mit steigender Lichtstärke steigt. Dies kommt dadurch zustande, daß bei großem N der Abfall von Q_z am Anfang langsamer ist. Dagegen ist im späteren Reaktionsverlauf die Quantenzahl bei größerer Lichtstärke kleiner, da ja für den gesamten Reaktionsverlauf immer dieselbe Quantenzahl herauskommen muß (Gleichung 24).

Die Veränderlichkeit der Quantenzahl mit der Lichtstärke steht selbstverständlich mit der Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Ge-

[14] Z. f. physik. Chem. *120*, (1926), 32, 254; vgl. auch Richard Schmidt, Z. f. physik. Chem. B. 1 (1923), 237.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

samtreaktion von der Lichtstärke (Abschnitt III) im Zusammenhang. Man kann in Gleichung (16a) die Konzentration des Ausgangsstoffes $A-x+y$ durch $A-z-w$ ersetzen. Führt man dann die Umformungen durch, welche Quantenzahl führen (Division mit $h\nu$ und mit $n\,s\,dz$), so erhält man

$$Q_z = k\varkappa I_0\,(A - z - w)\,\frac{dt}{dz} \tag{25}$$

Drückt man den Einfluß der Lichtintensität auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch Gleichung (13) aus, so erhält man

$$Q_z = \frac{k\varkappa I_0^{1-b}}{C}\left(1 - \frac{w}{A-z}\right) \tag{26}$$

Bleibt die Konzentration des Zwischenprodukts gegen $A-z$ klein, ist der Klammerausdruck nahezu eins. Da b mit steigender Lichtstärke abnimmt und I_0^{1-b} mit abnehmendem b zunimmt, wird die Quantenzahl in diesem Fall mit steigender Lichtstärke größer. Wenn aber das Glied $w/(A-z)$ Einfluß gewinnt, was insbesondere bei weit vorgeschrittenem Umsatz der Fall ist, kann sich dieses Verhältnis umkehren. Das ist z. B. bei dem Beispiel Nr. 11 und 12 für Q_z schon bei geringem, für Q_m erst bei größerem Umsatz der Fall.

2. Verhalten einer Reaktion ohne Inaktivierung bei geringer Lichtabsorption.

Auf diesen Fall bezieht sich die Gleichung 41 in W. 294. Er verhält sich fast durchwegs wie der vorige. Man hat

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{dE_t}{dt} = \varkappa I_0 s A e^{-Nt},\ dE_z = \frac{N-K}{NK}\cdot\frac{\varkappa I_0 s\, e^{-Nt}}{e^{-Kt}-e^{-Nt}}dz,\ Q_z = \frac{N-K}{K}\cdot\frac{e^{-Nt}}{e^{-Kt}-e^{-Nt}}\\
&E_t = \frac{\varkappa I_0 s A}{N}\left(1-e^{-Nt}\right),\ Q_{0-t} = \frac{1-e^{-Nt}}{1-\frac{K}{K-N}e^{-Nt}+\frac{N}{K-N}e^{-Kt}}\\
&\frac{dQ_z}{dt} = -\frac{(K-N)^2 e^{-(K+N)t}}{K(e^{-Kt}-e^{-Nt})^2}
\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Auch hier ist Q_z für $t=0$ unendlich und nimmt fortwährend ab. Nur der Grenzwert von Q_z bei $t=\infty$ erfordert eine etwas andere Behandlung, da im früheren Fall immer $\vartheta_2 > |\vartheta_1|$ war, während hier N größer oder kleiner sein kann als K. Der Fall $N > K$ gibt als Grenzwert Null. Dagegen gibt $K > N$ den Grenzwert $(K-N)/K$. Beides ergibt sich aus der Formel des allgemeineren Falles (Gleichung 22), je nachdem man ϑ_1 durch $-K$ oder durch $-N$ ersetzt.

Über den Einfluß der Lichtstärke auf den Gang des Q_z kann folgendes gesagt werden. Ist N klein gegen K, so ist $Q_z \doteq 1$ unabhängig von der Zeit. Es wird also während des größten Teiles der Reaktionsdauer für eine Molekel des Endprodukts ungefähr

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ein Quant verbraucht. Ist dagegen N groß gegen K, so wird

$$Q_z \doteq \frac{N}{K} e^{(K-N)t}$$

also von der Zeit abhängig. Der Mittelwert von Q für die ganze Reaktionsdauer ist selbstverständlich 1. Bei großem N kommt dieser Wert dadurch zustande, daß Q_z von Unendlich bis Null sinkt, während bei kleinem N bald ein Wert in der Gegend von eins erreicht wird und das Sinken nur bis $(K-N)/K$ geht.

Für $N = K$ werden die Formeln unbrauchbar. Man hat dann

$$x = A\,(1 - e^{-Nt}),\ z = A\,[1 - (1 + Nt)\,e^{-Nt}]$$
$$dE_t = \varkappa I_0 s A e^{-Nt}\,dt,\ dE_z = \frac{x I_0 s}{N^2 t}\,dz,\ Q_z = \frac{1}{Nt} \tag{28}$$

Der Grenzwert von Q_z für $t \doteq \infty$ ist also Null, was auch aus den Formeln für $N \gtrless K$ folgt; Q_z ist nicht konstant.

Diese Verhältnisse werden durch folgende Beispiele ($A = 1$) verdeutlicht.

t	0·01	0·1	0·2	0·5	1
z	$0{\cdot}0_3 47$	0·0355	0·105	0·327	0·591
Q_z für $K = 10$, $N = 1$	10·5	1·52	1·08	0·91	0·90
Q_z für $K = 1$, $N = 10$	95	6·17	1·78	0·10	0·001

$K = N = 1$

t	0·01	0·1	0·2	0·5	0·8	1	2	5	10
z	$0{\cdot}0_4 5$	0·0047	0·0175	0·090	0·191	0·264	0·594	0·960	0·9995
Q_z	100	10	5	2	1·25	1	0·5	0·2	0·1

3. Sehr starke Lichtabsorption.

Die zwei bisher behandelten Fälle haben sehr schwache Lichtabsorption. Nunmehr soll das Reaktionssystem $M \rightleftarrows M' \rightarrow M_1$ bei praktisch vollständiger Lichtabsorption behandelt werden. Die Integrale habe ich bereits angegeben (W. 294, Gl. 41 a; B ist gleich 1 zu setzen). Die für 1 cm^2 und die Zeit dt absorbierte Lichtenergie ist $I dt$. Die in einer unendlich kleinen Zeit für ein cm^2 belichteter Oberfläche umgewandelte Menge ist bei der Schichtdicke s $s dx$. Daher ist $s dx = K I dt$ und $s x = k I t$. Durch Einsetzen der Werte von x, y, z folgt

$$\frac{dz}{dt} = \frac{KkI}{s(k' + K)}\left[1 - e^{-(k' + K)t}\right]$$

Dadurch wird

$$\frac{dE}{dz} = \frac{s(k' + K)}{kK[1 - e^{-(k' + K)t}]}$$

Durch Division mit $h\nu$ und mit der Zahl der gebildeten Molekeln des Endprodukts $s n dz$ wird

$$Q_z = \frac{k' + K}{K[1 - e^{-(k'+K)t}]} \tag{29}$$

Die mittlere Quantenaufnahme für eine Molekel des Endprodukts erhält man, indem man It durch $h\nu$ und die Zahl der gebildeten Molekeln snz dividiert. Das gibt

$$Q_{o-t} = \frac{(k' + K)^2 t}{K[(k' + K)t - 1 + e^{-(k'+K)t}]} \tag{30}$$

Da $1 - e^{-(k'+K)t}$ immer positiv ist, ist $Q_{o-t} > \frac{k' + K}{K}$.

Alle diese Formeln haben nur bei nicht zu weit vorgeschrittenem Umsatz Sinn, weil bei weit vorgeschrittenem Aufbrauch des absorbierenden Ausgangsstoffes die Absorption nicht mehr praktisch vollständig sein kann. Die Formeln, welche gelten, wenn keine Rückverwandlung stattfindet ($k' = 0$), ergeben sich aus den vorstehenden ohne weiteres.

Wie die Formeln zeigen, ändern sich die Q mit der Zeit. Ist $k' + K$ groß, so nähern sie sich mit steigendem t bald dem Grenzwert $(k' + K)/K$, bzw. bei $k' = 0$ dem Wert 1. Die Lichtstärke kommt in den Formeln nicht vor; daher sind die Q bei verschiedenen Lichtstärken, aber gleichen Zeiten gleich. Die Lichtstärke ist aber von Einfluß, wenn man die Q bei gleichen Umsätzen vergleicht, da bei verschiedenen Lichtstärken zu gleichen Zeiten verschiedene z gehören. Das zeigen die folgenden Zahlenbeispiele, bei denen $k' = 0$, $K = 0{\cdot}01$ gesetzt ist.

$kI/s = 0{\cdot}01$

t	1	10	20	40	60	80
x	0·01	0·1	0·2	0·4	0·6	0·8
z	$0{\cdot}0_4498$	0·00484	0·0187	0·0703	0·149	0·249
Q_z	100·5	10·5	5·52	3·03	2·22	1·82
Q_{o-t}	200·6	20·7	10·7	5·69	4·03	3·21

$kI/s = 0{\cdot}001$

t	10	60	80	100	200	400	600	800
	0·01	0·06	0·08	0·1	0·2	0·4	0·6	0·8
z	$0{\cdot}0_348$	0·0149	0·0249	0·0368	0·114	0·302	0·500	0·700
Q_z	10·5	2·22	1·82	1·58	1·16	1·02	1·002	1·000
Q_{o-}	20·7	4·03	3·21	2·72	1·76	1·33	1·20	1·14

Bei verhältnismäßig hoher Lichtintensität ist Q auch bei hohen, mit der Annahme vollständiger Absorption noch verträglichen x-Werten inkonstant. Bei kleiner Lichtstärke dagegen ist Q_z oberhalb $x = 20\%$ ungefähr konstant und (wegen $k' = 0$) ungefähr gleich eins. Die Mittelwerte werden erst bei höheren Umsätzen ungefähr konstant.

4. Allgemeines.

Was für sehr starke und sehr schwache Lichtabsorption gilt, wird wohl auch für mittlere Absorptionen gelten. Man kann daher sagen:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bei photochemischen Reaktionen, bei denen nur der Ausgangsstoff absorbiert und dadurch nach dem Einsteinschen Äquivalentgesetz aktiviert und durch beliebige andere Reaktionen weiter verändert wird, muß sich die Zahl der auf eine Molekel des Endproduktes entfallenden Quanten während des Reaktionsablaufes ändern, u. zw. vom Anfangswert ∞ zu kleineren Werten. Daher wird sich auch der allein beobachtbare Mittelwert der Quantenzahl in einem bestimmten Reaktionsbereich während der Reaktion ändern. Diese Änderung ist jedoch sehr klein, wenn die Lichtreaktion im Verhältnis zu den anderen sehr langsam verläuft, und in manchen Fällen auch bei großer Geschwindigkeit der Lichtreaktion, aber weit vorgeschrittenem Umsatz (z. B. Nr. 12). In den hier behandelten Fällen kann die Veränderlichkeit der Quantenzahl besonders groß werden, wenn keine Rückverwandlung in den Ausgangsstoff eintritt oder wenn die Lichtabsorption sehr stark ist.

Die Zahl der Quanten für eine Molekel des Endproduktes ist im allgemeinen von 1 verschieden und kann größer oder kleiner sein. Im Fall einer Lichtreaktion mit monomolekularer Folgereaktion wird jedoch die mittlere Quantenzahl für den ganzen Reaktionsverlauf 1, wenn keine Rückverwandlung in den Ausgangsstoff eintritt. Tritt dagegen eine solche Rückverwandlung ein, so ist die mittlere Quantenzahl für den ganzen Reaktionsverlauf immer größer als 1, weil ein Teil der Quanten durch die Inaktivierung nutzlos verbraucht wird. Das gleiche gilt für die mittlere Quantenzahl von $t = 0$ bis zu einer endlichen Zeit in jenen Bereichen, in denen die Lichtabsorption als vollständig betrachtet werden kann.

Aus dem vorstehenden ergibt sich, daß die Ermittlung der Quantenaufnahme für eine Molekel des Endproduktes **in einem beschränkten Umsatzbereich** einen einigermaßen zufälligen Charakter hat. Einfach deutbare Ergebnisse erhält man nur, wenn entweder die Folgereaktionen praktisch unendlich rasch verlaufen oder wenn man die Quantenaufnahme während des ganzen Reaktionsverlaufes ermittelt. Die erstere Bedingung dürfte in jenen Fällen erfüllt gewesen sein, in denen einfache, leicht deutbare Quantenzahlen gefunden wurden.

VI. Die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Quadratwurzel aus der Lichtstärke und die Geschwindigkeitsgleichung der Bromwasserstoffbildung aus den Elementen.

Da die Annahme, die Konzentration in kleiner Menge vorhandener Zwischenprodukte könne als konstant betrachtet werden, selbst als Näherungsannahme nicht zulässig ist (Ab-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

schnitt II), mußte versucht werden, die aus dieser Annahme gewonnenen zutreffenden Formeln in anderer Weise abzuleiten. Für die Dunkelreaktion der Bromwasserstoffbildung ist dies durch Skrabal geschehen; denn in diesem Fall stößt die Annahme eines vorgelagerten, sich sehr rasch einstellenden Gleichgewichtes $Br_2 \rightleftarrows 2\,Br$ auf kein Bedenken. Daß diese Auffassung nicht auf Lichtreaktionen übertragen werden kann, ist schon erwähnt worden. Aber es ist mir nicht gelungen, die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Quadratwurzel aus der Lichtintensität anders zu erklären, als durch die Annahme, daß eine Bedingung von der Form $[A']^2 = K\,[A]$ erfüllt sei. Wenn diese Annahme zutrifft, so ist für die Erklärung der Quadratwurzel aus der Lichtstärke nicht die Annahme von zwei instabilen Zwischenprodukten erforderlich. Es genügt, daß die Aktivierung monomolekular, die Inaktivierung bimolekular und die Folgereaktion hinsichtlich des instabilen Zwischenproduktes monomolekular ist. Natürlich kann aber die Annahme eines zweiten instabilen Zwischenproduktes für die Erklärung anderer Eigenschaften der Reaktionsgeschwindigkeit nötig sein.

Beim Reaktionschema $A \rightleftarrows 2A'$, $A' + X \rightarrow Y$ hat man

$$\frac{d[A']}{dt} = k_1\,[A] - k'_1\,[A']^2 - k_3[A']\,[X], \qquad \frac{d[Y]}{dt} = k_3\,[A']\,[X]$$

wo k_1 bei photochemischen Reaktionen der Lichtstärke proportional ist. Mit

$$k_1\,[A] = k'_1\,[A']^2 \quad \text{wird}$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_3\,[X]\sqrt{\frac{k_1\,[A]}{k'_1}}$$

Hiedurch unterscheiden sich die auf Erfüllung einer Bedingung von der Form einer Gleichgewichtsbedingung gestützten Betrachtungen wesentlich von jenen, welche konstante Konzentrationen von Zwischenprodukten annehmen; die letzteren sind genötigt, zwei instabile Zwischenprodukte anzunehmen, um zum Quadratwurzelgesetz zu gelangen. Bei dem vorstehenden Reaktionsschema würde mit $d\,[A']/dt = 0$

$$\frac{d[Y]}{dt} = \frac{k_3{}^2[X]^2}{2\,k'_1}\left[-1 + \sqrt{1 + \frac{4\,k'_1\,k_1\,[A]}{k_3{}^2[X]^2}}\right]$$

Dieser Ausdruck geht nur dann in das Quadratwurzelgesetz über, wenn der Bruch unter der Wurzel so groß ist, daß daneben $+1$ und -1 vernachlässigt werden kann. Das erfordert großes k_1 und k'_1 sowie kleines k_3, also starke Annäherung an ein wirkliches vorgelagertes Gleichgewicht. Nur dann wird

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_3\,[X]\sqrt{\frac{k_1\,[A]}{k'_1}}$$

In dem allgemeinen Schema mit zwei unbeständigen Zwischenprodukten, auf welches sich die Gleichungen (1)—(6) dieser Abhandlung be-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ziehen, ist Gleichung (5) als erfüllt vorauszusetzen, um zum Quadratwurzelgesetz zu gelangen. Dann geht $d[C]/dt$ unmittelbar aus der Form (4 a) in (6) über. Um $d[D]$ umzuformen, braucht man den Wert von $[B']$. Dieser ergibt sich nicht mehr durch Nullsetzen der Gleichung (3). Man entnimmt aber dieser Gleichung

$$[B'] = \frac{k_2[A'][B] - d[B']/dt}{k_3[A]}$$

In dieser Gleichung darf $d[B']/dt$ neben $k_2[A'][B]$ vernachlässigt werden, wenn die Konzentration von $[B']$ immer sehr klein bleibt. Dann muß auch der Differentialquotient klein bleiben, während $k_2[A'][B]$, die Geschwindigkeit der Bildung des Endprodukts, erheblich größer sein muß. Hier findet also der von Herzfeld ausgesprochene und von Skrabal[15] übernommene Gesichtspunkt Verwendung, daß die absolute Größe von $[B']$ eine Rolle spielt. Eine ähnliche Vernachlässigung hat Skrabal schon früher bei der Ableitung der Bodenstein-Lindschen Gleichung für die Bromwasserstoffbildung im Dunklen verwendet. Setzt man nun in den übrigbleibenden Ausdruck für $[B']$ den Wert von $[A']$ ein, so geht auch Gleichung (4 b) in (6) über. Bei dieser Ableitung wird weder $[A']$ noch $[B']$ als konstant vorausgesetzt.

Für die Bromwasserstoffbildung muß die Kettenreaktion mit zwei instabilen Zwischenprodukten wegen der Form des Nenners in der Geschwindigkeitsgleichung beibehalten werden. Für die Lichtreaktion kann jedoch das Herzfeld-Christiansen-Polanyische Schema vielleicht nicht unverändert übernommen werden. Bei diesem Schema müßte man, wie schon Bodenstein und Lütkemeyer[16] hervorgehoben haben, annehmen, daß die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion $Br_2 \rightarrow 2\,Br$ gegen die der Lichtreaktion klein sei. Die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion müßte also sehr klein sein. Ob das mit den Erfahrungen über die Geschwindigkeit der Einstellung von Dissoziationsgleichgewichten vereinbar ist, ist nicht sicher; diese stellen sich auch bei Zimmertemperatur mit großer Geschwindigkeit ein (z. B. beim N_2O_4). Aus diesem Grund habe ich folgende Reaktionen in Betracht gezogen bei denen Br′ *aktivierte* Brom*atome* bedeutet.

$$Br_2 \underset{k_1}{\overset{\text{Licht}, k}{\rightleftharpoons}} 2\,Br', \qquad Br' + H_2 \underset{k_2}{\rightarrow} HBr + H, \qquad H + Br_2 \underset{k_3}{\rightarrow} HBr + Br$$

$$H + HBr \underset{k_4}{\rightarrow} H_2 + Br, \quad 2\,Br \underset{k_6}{\rightarrow} Br_2$$

Die beiden ersten Reaktionen sind von den Dunkelreaktionen verschieden (daher auch k_2 verschieden von der Geschwindigkeitskonstante der als viel langsamer anzunehmenden und hier

[15] Ann. Phys. IV, *84* (1927), 637.
[16] Zeitschr. f. phys. Chem. *114* (1925), 220, Anm. I.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zu vernachlässigenden Dunkelreaktion $Br + H_2 = HBr + H$ [17], die anderen mit den Dunkelreaktionen identisch. Setzt man wieder

$$k\, I \varkappa\, [Br_2] = k_1\, [Br']^2, \text{ ferner } I \varkappa\, [Br_2] = E, \text{ so hat man}$$

$$\frac{d\,[H]}{d\,t} = k_2 \sqrt{\frac{k\,E}{k_1}} \cdot [H_2] - [H] \left\{ k_3\,[Br_2] + k_4\,[HBr] \right\}$$

und daraus

$$[H] = \frac{k_2 \sqrt{kE/k_1} - d\,[H]/dt}{k_3\,[Br_2] + k_4\,[HBr]}.$$

Ist [H] sehr klein, so kann ebenso wie früher $d[H]/dt$ neben der Reaktionsgeschwindigkeit der Br'-Molekeln vernachlässigt werden und man erhält

$$\frac{d\,[HBr]}{d\,t} = k_2\,[H_2] \sqrt{k\,E/k_1} + \frac{k_2\,[H_2] \sqrt{k\,E/k_1}}{k_3\,[Br_2] + k_4\,[HBr]} \left\{ k_3\,[Br_2] - k_4\,[HBr] \right\} =$$

$$= \frac{2\,k_2\,[H_2] \sqrt{k\,E/k_1}}{1 + \frac{k_4\,[HBr]}{k_3\,[Br_2]}}$$

Man kann also jene Gleichungen, welche man bisher mit der unzulässigen Annahme einer konstanten Konzentration der Zwischenprodukte abgeleitet hat, auch mit der Annahme einer Gleichung von der Form eines vorgelagerten Gleichgewichtes ableiten, und es kommt alles darauf an, ob dieser Ansatz zulässig ist. Das ist in der Tat der Fall. Es handelt sich um eine merkwürdige Eigenschaft der Reaktionen mit Gegen- und Folgewirkung, die auch dann auftreten kann, wenn die Folgewirkung nicht langsamer ist als die anderen Reaktionen. Da somit das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Stoffe, die durch eine Reaktion mit Gegenwirkung gebildet und verbraucht werden, wobei die Konzentrationen zu jenen Potenzen zu erheben sind, die in der Gleichgewichtsbedingung vorkommen, eine größere Bedeutung gewinnt, empfiehlt es sich, dafür einen Namen ein-

[17] Wenn sich dies so verhält, so kann die Berechnung der Konzentration der Bromatome nicht nach Bodenstein und Lütkemeyer (Zeitschr. f. physik. Chem. *114* (1925), 229 durchgeführt werden. Ebenso würde dadurch die Ableitung von Berthoud (Photochimie, Seite 155) betroffen, derzufolge sich die Licht- und Dunkelwirkung bei der Bromwasserstoffbildung nicht einfach addieren. Eine solche Addition ist übrigens ganz allgemein nicht zu erwarten (W. 283). Nur die Form der Geschwindigkeitsgleichungen für die einzelnen Reaktionen ist davon unabhängig, ob auch andere Reaktionen stattfinden. Bei der Ableitung von Berthoud kommt aber eine Addition der Geschwindigkeitsgleichungen für die Licht- und Dunkelreaktion überhaupt nicht in Betracht. Denn die zu $d[BrH]/dt$ zusammengezogenen Geschwindigkeitsgleichungen stellen nur die weitere Umwandlung der Br_1-Molekeln dar und sind von dem Weg unabhängig, auf dem diese Molekeln entstanden sind. Sie können daher auch nicht in zwei Gleichungen zerlegt werden, die von der Licht- und der Dunkelreaktion stammen. Nur die Konzentrationen der Ausgangsstoffe dieser Gleichungen hängen von den vorhergehenden Reaktionen ab.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zuführen. Man kann dieses Verhältnis das Gegenreaktionsverhältnis oder abgekürzt **Gegenverhältnis** nennen und im Fall seiner ungefähren Konstanz von einem scheinbaren Gleichgewicht sprechen. Es wird sich zeigen, daß dieses Gegenverhältnis, auch wenn es ungefähr konstant ist, im allgemeinen einen anderen Zahlenwert hat als die Gleichgewichtskonstante.

VII. Das Verhältnis zwischen den Konzentrationen des Ausgangs- und Zwischenstoffes bei monomolekularen Reaktionen mit Gegen- und Folgewirkung [18].

Wenn sämtliche Reaktionen monomolekular sind, erweist sich dieses Verhältnis in einem unerwartet großen Bereich von Werten der Geschwindigkeitskonstanten (abgesehen vom Anfang der Reaktion) als recht genau konstant. Am besten sieht man das wieder an Zahlenbeispielen. Was insbesondere die zusammengesetzten photochemischen Reaktionen betrifft, so können die Zahlenbeispiele des Abschnittes II darauf geprüft werden. Da in diesen die Anfangskonzentration gleich 1 gesetzt ist, handelt es sich um das Verhältnis $(1-u)/w$, welches im folgenden mit V bezeichnet wird. Ferner sind angegeben die Werte der Geschwindigkeitskonstanten K, k' N, aus einem aus dem folgenden ersichtlichen Grund die Verhältnisse $(K+k'+N)^2/4\,KN = T$, die Höchstwerte, welche die Konzentration des Zwischenproduktes erreichen kann (w_{max}), endlich unter G die Gleichgewichtskonstante des einleitenden Reaktionspaares.

Nr. 2. $N=1$, $k'=9$, $K=0\cdot1$, $T=255$, $w_{max}=0\cdot098$, $G=9$.

z	0·0004	0·0059	von 0·0089	bis 0·8621
V	14·9	9·10		9·09

[18] Die hier geführten Nachweise, daß die Konzentration eines in kleiner Menge vorhandenen Zwischenstoffs nicht als konstant betrachtet werden darf (Abschnitt II) und daß häufig konstante Gegenverhältnisse auftreten (vorliegender Abschnitt) finden sich auch in einer Abhandlung von Skrabal. „Über die Arten der instabilen Zwischenprodukte in der chemischen Kinetik", welche in den Monatsh. f. Chem. erscheinen wird und in viel umfassenderer Weise die möglichen Erscheinungen bei monomolekularen simultanen Dunkelreaktionen behandelt. Ich wurde auf diese Abhandlung durch einen kurzen Auszug (Wiener Ak. Anzeiger, Dezember 1923) aufmerksam und konnte bei Abschluß meines Manuskripts von ihr nähere Kenntnis nehmen, da ich Herrn Prof. Skrabal die Zusendung eines Bürstenabzugs verdanke. Soweit die beiden Abhandlungen dieselben Fragen behandeln, was nur in geringem Maß der Fall ist, deckt sich ihr Inhalt im wesentlichen. So ist z. B. meine Gleichung 9 identisch mit der Gleichung für t_m (unter 35) bei Skrabal. Kleine Verschiedenheiten erklären sich daraus. daß Skrabal überwiegend mit Näherungsformeln gearbeitet hat. So geht meine Gleichung 32 durch Vernachlässigungen in die Skrabalsche Gleichung 41 über. Ferner erscheint die Skrabalsche Ungleichung 36 als Instabilitätsbedingung für den Zwischenstoff, während die damit identische Bedingung $T \gg 1$ meiner Abhandlung als Bedingung dafür auftritt, daß das Gegenverhältnis ungefähr konstant ist. Diese Bedingung kann auch bei stabilen Zwischenstoffen erfüllt sein (Beispiele 3 und 4). Diese Beispiele befriedigen aber nicht eine andere Skrabalsche Form der Instabilitätsbedingung (Gleichung 113).

Nr. 4. $N = 20$, $k' = 9$, $K = 0{\cdot}1$, $T = 106$, $w_{max} = 0{\cdot}679$, $G = 0{\cdot}45$

z	0·0046	0·0119	von 0·0643 bis 0·9990	
V	0·5362	0·4550		0·4515

Nr. 7. $N = 10^{-8}$, $k' = K = 1$, $T = 10^8$, w_{max} äußerst klein, $G = 10^8$
von $z = 0{\cdot}049$ bis $0{\cdot}993$ $V = 2{\cdot}0 \times 10^8$

Nr. 8. $N = 10^{-4}$, $k' = K = 1$, $T = 10^4$, $w_{max} = 0{\cdot}0_45$, $G = 10^4$

	0.0_42	$0{\cdot}0_47$	von $0{\cdot}0_325$ bis 0·993	
$10^{-4}V$	2·32	2·04		2·00

Nr. 12. $N = 10$, $k' = K = 1$, $T = 3{\cdot}6$, $w_{max} = 0{\cdot}722$, $G = 0{\cdot}1$

z	0·0346	0·1339	0·3067	0·5579	0·8205
V	0·685	0·200	0·116	0·110	0·109

Nr. 15. $N = 1$, $k' = 0{\cdot}01$, $K = 10$, $T = 3{\cdot}03$, $w_{max} = 0{\cdot}0666$, $G = 0{\cdot}01$

z	0·036	0·106	0·148	0·3264	von 0·5909 bis	0·99995
V	15·2	10·8	10·0	9·106		9·005

Nr. 16. $N = 3$, $k' = 0{\cdot}01$, $K = 10$, $T = 1{\cdot}4$, $w_{max} = 0{\cdot}179$, $G = 0{\cdot}003$

z	0·0994	0·1670	0·2239	0·2739	0·4403	0·5773	0·6838	0·9287	0·9964
V	4·64	3·74	3·34	3·10	2·66	2·49	2·41	2·33	2·27

Eine nach T geordnete Zusammenstellung aller im Abschnitt II angeführten Beispiele gibt die folgende Tabelle. Unter z sind jene Konzentrationen des Endproduktes angeführt, von denen ab V konstant ist, unter V diese konstanten Werte, unter w die Höchstwerte der Konzentration des Zwischenstoffes.

Nr.	T			N	k'	K	V	G
7	10^8	$<0{\cdot}05$	$\doteq 0$	10^{-8}	1	1	2×10^8	10^8
8	10^4	$0{\cdot}0_32$	$0{\cdot}0_45$	10^{-4}	1	1	2×10^4	10^4
5	903	0·001	0·0017	0·01	5	1	600	500
1	874	0·002	0·027	0·25	9	0·1	36·4	36
2	255	0·009	0·098	1	9	0·1	9·09	9
4	106	$<0{\cdot}06$	0·68	20	9	0·1	0·451	0·45
9	101	0·007	0·005	0·01	1	1	203	100
3	91	0·01	0·52	10	9	0·1	0·91	0·90
6	12·25	0·1	0·13	1	5	1	5·86	5
12	3·6	0·3	0·7	10	1	1	0·11	0·1
15	3·03	0·3	0·06	1	0·01	10	9·01	0·01
14	3·03	ink.	0·77	10	0·01	1	—	0·001
10	2·25	0·45	0·27	1	1	1	1·6	1
11	2·0	0·5	0·41	2	1	1	0·7	0·5
13	1·81	ink.	0·67	5	0·01	1	—	0·002
16	1·4	0·8?	0·18	3	0·01	10	2·3	0·003

Gute Konstanz des V schon von kleinen Umsätzen an zeigen Nr. 1—5 und 7—9. Bei Nr. 12 und 15 ist V erst bei Umsätzen von ungefähr 30% konstant, bei Nr. 13, 14 und 16 bis zum Schluß inkonstant. Da man aber für kinetische Zwecke Abweichungen von ±5% als erträglich bezeichnen kann, kann auch bei Nr. 16 Konstanz von 57% Umsatz an angenommen werden. Der Vergleich mit Abschnitt II zeigt, daß V sehr viel konstanter ist als die Konzentration des Zwischenproduktes. Die Konstanz von V

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

kann auch auftreten, wenn die Folgereaktion nicht langsam gegenüber den beiden anderen ist (Nr. 5, 7—9). Auch kleine Konzentration des Zwischenproduktes ist für das Auftreten eines konstanten V nicht erforderlich (Nr. 3, 4).

Daß eine so genaue Konstanz von V auftreten kann, hätte aus den Formeln nicht mit gleicher Sicherheit erschlossen werden können. Durch Einsetzen der Werte erhält man

$$V = \frac{k' \left[\frac{e^{\vartheta_1 t}}{\vartheta_1 + N} - \frac{e^{\vartheta_2 t}}{\vartheta_2 + N} \right]}{e^{\vartheta_1 t} - e^{\vartheta_2 t}} \tag{31}$$

Da die ϑ negativ und $|\vartheta_2| > |\vartheta_1|$ ist, kommt die Konstanz des V dadurch zustande, daß die Glieder mit $e^{\vartheta_2 t}$ bei nicht zu kleinem t vernachlässigt werden können. Dann wird

$$V = \frac{k'}{\vartheta_1 + N} \tag{32}$$

Diese Vernachlässigung ist möglich, wenn $|\vartheta_2| \gg |\vartheta_1|$ oder $T \gg 1$ ist. In der Tat zeigen die Beispiele, daß die Konstanz von V mit steigendem T besser wird. Für die Konstanz des V ist also kleines K *oder* N und großes k' (geringe Geschwindigkeit der Lichtreaktion oder der Folgereaktion, große Inaktivierungsgeschwindigkeit) günstig. Auch ein besonders kleines $\vartheta_1 + N$ (sehr kleines k') kann dem ersten Glied des Zählers von Gleichung 31 das Übergewicht verschaffen und dadurch die Konstanz von V befördern. Hiedurch erklärt sich, daß in Nr. 15 V schon bei $z = 0{\cdot}10$ vom Endwert nur um 20% abweicht, während bei Nr. 12 V für $z = 0{\cdot}13$ noch doppelt so groß ist als der Endwert. Aus dem Einfluß des Nenners $\vartheta_1 + N$ erklärt es sich auch, daß Nr. 14, welches sich von Nr. 15 nur durch die Vertauschung der Werte von K und N unterscheidet, ein viel inkonstanteres V gibt. Beide haben denselben Wert von ϑ_1, aber Nr. 15 hat ein wesentlich kleineres N.

Für den Fall der Dunkelreaktion $A \underset{k_3}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$, $B \xrightarrow{k_2} C$ gelten genau dieselben Gleichungen wie für die photochemische Modellreaktion. Es ist nur N durch k_1, k' durch k_3, K durch k_2 zu ersetzen. Der Unterschied gegenüber der Lichtreaktion liegt nur darin, daß k_1 nur von der Natur der Reaktion und von der Temperatur, N dagegen auch von der Lichtstärke abhängt. Die früher gegebenen Beispiele sind also auch Beispiele für Dunkelreaktionen. Wenn sich daher eine Reaktion unter Annahme eines vorgelagerten Gleichgewichtes berechnen läßt, so muß doch ein solches nicht vorliegen; es kann sich auch um ein konstantes Gegenverhältnis handeln.

Hervorzuheben ist, daß ein praktisch konstantes Gegenverhältnis im allgemeinen von dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten (also der Gleichgewichtskonstante) verschieden ist (Gleichung 32). Der Unterschied verschwindet, wenn ϑ_1 genügend klein ist (Nr. 1—4). In anderen Fällen kann er groß sein (Nr. 7, 8).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ganz besonders groß ist der Unterschied bei Nr. 15 und 16, die erst bei größerem Umsatz ungefähr konstantes V zeigen. Die enorme Abweichung bei Nr. 15 kommt daher, daß der Nenner in Gleichung 32 fast Null wird ($\vartheta_1 = -0{\cdot}99889$, $\vartheta_1 + N = 0{\cdot}0011095$, was $V = 9{\cdot}01$ gibt.) Demgemäß wird auch bei der Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten aus Geschwindigkeitsmessungen nach Skrabal[19] auf die Möglichkeit zu achten sein, daß die erhaltenen Zahlen nicht einem Gleichgewicht, sondern einem konstanten Gegenverhältnis entsprechen.

Um den Einfluß des ϑ_1 auf den Unterschied zwischen Gegenverhältnis und Gleichgewichtskonstante auf den Einfluß der Geschwindigkeitskonstanten zurückzuführen, kann man folgende Überlegung anstellen. Versteht man unter V jetzt den Endwert des Gegenverhältnisses, so hat man

$$\frac{V}{G} = \frac{N}{\vartheta_1 + N} \tag{33}$$

Die Bedingung dafür, daß dieses Verhältnis nahezu eins ist ($|\vartheta_1| \ll N$), erfordert großes k', also eine Bedingung, welche für das Auftreten eines konstanten Gegenverhältnisses günstig ist. Dagegen weicht V/G von eins stark ab, wenn $|\vartheta_1|/N$ groß ist. Diese Bedingung erfordert großes K/N. Indes hat auch der Wert von k' einen beträchtlichen Einfluß. Ist N klein gegen K und k', so ist

$$\frac{V}{G} = \frac{1}{1 - \dfrac{1}{K + k'}} \tag{34}$$

Dem entsprechen die Beispiele Nr. 7, 8 und 9 ($V/G \doteq 2$) sowie Nr. 5 ($V/G = 1.2$). Ist dagegen N und k' von ähnlicher Größe und K viel größer, so wird

$$V/G \doteq 3\, K/2\, k' \tag{35}$$

Diesem Wert nähert sich Nr. 15 an ($V/G = 900$, $3\, K/2\, k' = 1500$). Die letztere ist allerdings eine Bedingung, bei der wegen des kleinen k' ein konstantes V erst bei weiter vorgeschrittenem Umsatz auftritt.

VIII. Das Gegenverhältnis bei monomolekularen Reaktionen mit bimolekularer Gegen- und monomolekularer Folgereaktion.

Für die Erklärung der Geschwindigkeitsgleichung der photochemischen Bromwasserstoffbildung aus den Elementen sowie für die nicht selten auftretende Proportionalität der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion mit der Quadratwurzel aus der Lichtintensität braucht man bimolekulare Gegenreaktionen. Es mußte daher untersucht werden, ob auch in diesem Fall ein konstantes Gegenverhältnis auftreten kann. Da die Differenzialgleichungssysteme in diesem Fall nicht geschlossen integrierbar sind, mußten geeignete Zahlenbeispiele numerisch integriert werden.

[19] Z. f. Elektrochem. *17* (1911), 665; diese Zeitschr. *120* (1911), 881.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es wurden die Reaktionen $M_1 \underset{y,k_2}{\overset{x,k_1}{\rightleftarrows}} 2\,M_2, M_2 \xrightarrow{z,k_3} M_3$ gewählt. Die Reaktionsveränderlichen bedeuten hier Bruchteile der Anfangskonzentration. Die Konzentration des Ausgangsstoffes ist $A\,(1-x+y) = A\,(1-u)$, die des Zwischenproduktes $A\,(2\,u-z) = wA$. Man hat

$$du/dt = k_1\,(1-u) - k_2\,Aw^2,\quad dz/dt = k_3\,w \tag{36}$$

$$\frac{du}{dz} = \frac{k_1\,(1-u) - k_2\,Aw^2}{k_3\,w} \tag{37}$$

Das Verhältnis, welches konstant werden soll, ist

$$V = (1-u)/w^2 \tag{38}$$

In den Nenner der Gleichung 38 könnte noch der Faktor A gesetzt werden: er ist weggelassen, weil er innerhalb eines Reaktionsablaufes konstant ist. Dann ist V mit $G = Ak_2/k_1$ zu vergleichen.

Gleichung 37 zeigt, daß es in diesem Fall auch auf die Anfangskonzentration ankommt. k_2 tritt aber nur in der Form des Produktes Ak_2 auf. Für $t = 0$ ist $u = w = z = 0$, für $t = \infty$ $u = 1$, $w = 0$, $z = 2$.

A. Gang der Rechnung.

Die Erfahrungen über die Art, wie die Rechnung am besten auszuführen ist, wurden an dem Beispiel mit $k_1 = k_3 = 1$, $Ak_2 = 20$ gesammelt. Zunächst wurden die Gleichungen 36 als Differenzgleichungen behandelt und die Δu und Δz addiert. Die Δt wurden zu Beginn sehr klein (0·001) genommen und beim Fortschreiten der Rechnung allmählich vergrößert. So kam man ziemlich weit; aber schließlich häuften sich die Fehler so, daß ein Oszillieren der w auftrat.

Daß w nicht oszillieren kann, ist für den Kinetiker ziemlich selbstverständlich. Es läßt sich aber auch beweisen. Wegen $dw/dz = 2\,du/dz - 1$ hat w nur einen ausgezeichneten Wert, u. zw. bei $du/dz = ½$. Setzt man diesen Wert in Gleichung 37 ein, so erhält man

$$u = \frac{z}{2} + \frac{k_1 + k_3}{8\,k_2\,A}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8\,A_1\,k_2\,A}{(k_1+k_3)^2}\,(2-z)}\right) \tag{39}$$

Diese Gleichung wurde in der Tat durch den Höchstwert von w, wie er sich durch Summierung der Differenzen ergab, befriedigt. Das beweist, daß bis dahin die Addition der Differenzen keinen erheblichen Fehler bewirkt hat. Das negative Zeichen der Wurzel kommt nicht in Betracht, weil bei negativer Wurzel u beim Höchstwert von w negativ werden würde. Somit hat die Konzentration des Zwischenproduktes nur ein Maximum und kann nicht oszillieren.

Die Rechnung nach Kutta, bei welcher die Intervalle größer genommen wurden, entsprechend dem Umstand, daß bei diesem Verfahren die Rechenarbeit für jedes Intervall mehr als viermal so groß ist als bei der einfachen Ausrechnung der Differenzen, lieferte kein besseres Ergebnis. Dann wurde versucht, die größeren u- und z-Werte von der anderen Seite ($t = \infty$) aus

$$\Delta w = \Delta u \left(2 - \frac{k_3 w}{k_1 (1 - u) - k_2 A w^2}\right)$$

zu erhalten. Für das erste Intervall ist $1 - u = \Delta u$, $w = \Delta w$. Die so entstehende Gleichung wurde nach w aufgelöst und dadurch die Anfangswerte des zweiten Intervalls gewonnen. Die Rechnung führte aber bald auf unbrauchbare Werte (negative w). Ferner wurde versucht, ob nicht die Annahme eines konstanten V zu brauchbaren Werten für den mittleren Bereich führen würde. Aus dieser Annahme folgt die Gleichung

$$\frac{du}{dz} = \frac{w}{k_3} (k_1 V - k_2 A)$$

deren Integration gibt

$$u = \frac{z}{2} + \frac{1}{4M} + C e^{2Mz}, \text{ wo } M = \frac{k_1 V - k_2 A}{k_3}$$

Die Integrationskonstante konnte allerdings nicht aus $t = 0$ oder $t = \infty$ bestimmt werden. Man konnte aber von einem durch Addition der Differenzen erhaltenen Wertsystem ausgehen, bei dem V schon ungefähr konstant war. Indes zeigte sich, daß das M der Formel für diese Rechnung nicht konstant genug ist, da u und insbesondere w gegen kleine Änderungen von M sehr empfindlich sind. Die Einführung einer geringen Veränderlichkeit des M, indem es als Potenzreihe nach z angesetzt wurde, führte auf nicht integrierbare Formen. Immerhin ließen diese erfolglosen Bemühungen gewisse Eigenschaften der auftretenden Funktionen erkennen, die schließlich die Gewinnung brauchbarer Werte durch Probieren und Näherungsrechnungen ermöglichten.

Einen Anhaltspunkt für die Ermittlung der Werte gibt zunächst der Umstand, daß man $u = f(z)$ zwischen zwei Grenzen einschließen kann. Erstens muß die Konzentration des Zwischenproduktes positiv sein. Daraus folgt

$$u > z/2 \tag{40 a}$$

Zweitens bildet der aus Gleichung 37 mit $du/dz = 0$ folgende u-Wert die obere Grenze; also

$$u < \frac{z}{2} + \frac{k_1}{8 k_2 A} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{8 k_2 A}{k_1} (2 - z)}\right] \tag{40 b}$$

Die so erhaltenen Grenzwerte nähern sich einander bei steigendem Umsatz; bei $A k_2 \ll k_1$ liegen sie auch bei kleinen Umsätzen ziemlich nahe beieinander. Zeichnet man die größten und die kleinsten Werte, welche u annehmen kann, in ein u, z-Koordinatensystem, so erhält man einen Streifen, in dem die u-Werte jedenfalls liegen müssen. Legt man in diesen Streifen irgendeine

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Kurve $u = f(z)$, deren du/dz zwischen den Richtungen der Grenzkurven liegen, so werden sich die du/dz dieser Kurven nicht stark unterscheiden können, gleichgültig, ob sie die vorgelegte Differentialgleichung befriedigen oder nicht. Das gilt insbesondere dann, wenn die beiden Grenzkurven nahe beieinander liegen, und kann oft mit Vorteil zur Gewinnung brauchbarer Näherungswerte benutzt werden. Hat man eine solche Reihe von u-Werten, die zu bestimmten z-Werten gehören, so werden dieser Reihe bestimmte Differentialquotienten du/dz entsprechen, die man nach der Formel für die Differentiation empirischer Funktionen berechnen kann. Diese Zahlenreihe wird aber die Gleichung 37 noch nicht befriedigen. Die nach Gleichung 37 berechneten du/dz, die im folgenden mit D bezeichnet werden, werden von den den u-Werten zukommenden Differentialquotienten, die im folgenden mit du/dz bezeichnet sind, abweichen. Es muß aber $du/dz = D$ werden.

Um zu einer Erfüllung dieser Bedingung zu gelangen, kann man in folgender Weise vorgehen. Man berechnet für äquidistante z die Grenzwerte des u. Dann bildet man Reihen von u-Werten, die innerhalb der möglichen Grenzen liegen. Eine dieser Reihen ist die Reihe der möglichen Höchstwerte. Insbesondere bei $k_1 \gg Ak_2$ liegen die richtigen Werte nahe der oberen Grenze. Andere Reihen kann man bekommen, indem man die Höchstwerte gesetzmäßig verkleinert, wobei man die Korrektur als Funktion von z einführt. Eine gesetzmäßige Änderung ist durchaus notwendig, weil sonst die Bildung der empirischen Differentialquotienten auf Schwierigkeiten stößt. Eine weitere Reihe kann man mit Hilfe der Gleichung 39 bilden. Der Grund hiefür wird in dem folgenden Unterabschnitt B dargelegt. Alle diese Reihen unterzieht man der Differentiation empirischer Funktionen und berechnet außerdem die D. Wenn die Abweichungen zwischen den du/dz und den D zweier Reihen nach entgegengesetzter Richtung gehen, kann man der weiteren Rechnung passend interpolierte du/dz-Werte zugrunde legen. Werden diese du/dz-Werte mit a bezeichnet, so liefert die Bedingung $D = du/dz$ neue u-Werte nach

$$u = \frac{z}{2} + \frac{2\,ak_3 + k_1}{8\,k_2\,A}\left[-1 + \sqrt{1 + \frac{8\,k_1\,k_2\,A}{(2\,ak_3 + k_1)^2}\,(2 - z)}\right] \tag{41}$$

Für $a = \frac{1}{2}$ geht dieser Ausdruck in (39) über.

Auch extrapolierte a können in gleicher Weise verwendet werden. Da bei der Bildung der empirischen Differentialquotienten für die Endglieder keine Werte erhalten werden, hat man die Reihen immer wieder durch Extrapolation nach u oder du/dz zu ergänzen. Wenn man endlich auf diese Weise oder gegebenenfalls durch weitere gesetzmäßige Abänderung der u-Reihen Werte erhalten hat, bei denen der Unterschied zwischen den D und den du/dz nicht mehr allzu groß ist, kann man neue u-Werte gewinnen, indem man zwischen zwei u-Reihen nach der regula falsi

derart interpoliert, daß die Differenz $D - du/dz$ Null wird. Diesen Vorgang wiederholt man so oft als nötig.

Daß der Ausdruck in Gleichung 40 b wirklich eine obere Grenze für u bildet, ergibt sich daraus, daß größere u-Werte den Zähler in 37 und damit auch du/dz negativ machen. Das Minuszeichen der Wurzel ist ausgeschlossen, weil dann $u < z/2$ würde.

Zur Erläuterung der im vorstehenden dargelegten Verhältnisse gebe ich ein Zahlenbeispiel, welches sich auf $k_1 = k_3 = 1$, $k_2 A = 20$ bezieht. Daß die Grenzen der u-Werte in günstigen Fällen nahe beieinander liegen, zeigt folgende Tabelle.

z	0·3	0·9	1·5	1·7	1·9
u Höchstwert	0·247	0·527	0·80	0·888	0·970
u Mindestwert	0·15	0·45	0·75	0·85	0·95

Die folgenden Zahlen zeigen, daß kleine Änderungen der u, welche den wirklichen, nach der Regel der Differenziation empirischer Funktionen gewonnenen Differentialquotienten der u-Reihe nur wenig beeinflussen, das D (die rechte Seite der Gleichung 37) sehr wesentlich ändern. Die erste Reihe wurde unter Annahme eines konstanten V mit $M = 2{\cdot}55$ berechnet. Da sie nicht stimmte, wurde daraus eine zweite Reihe nach

$$u_{neu} = u_{alt} - 0{\cdot}00\dot{5}\dot{5}\,(z - 0{\cdot}1) \text{ gebildet.}$$

	0·3	0·5	0·9	1·3	1·5	1·7
			I. Reihe.			
u	0·2417	0·3358	0·5227	0·7070	0·7974	0·8856
du/dz	0·471	0·470	0·465	0·456	0·448	0·428
D	0·467	0·438	0·371	0·291	0·242	0·181
			II. Reihe.			
u	0·2406	0·3336	0·5183	0·7003	0·7896	0·8767
du/dz	0·466	0·464	0·459	0·450	0·443	0·423
D	0·569	0·643	0·794	0·965	1·071	1·238

Solche Reihen sind schon geeignet, um neue du/dz durch Interpolation zu gewinnen und dann nach Gleichung 41 zu rechnen.

B. Bedingungen für die Konstanz des Gegenverhältnisses.

Soll V in einem größeren Bereich ungefähr konstant sein, so muß dV/dz in diesem Bereich nahezu Null sein. Nun ist

$$\frac{dV}{dz} = \frac{1}{w^3}\left\{2\,(1-u) - \frac{du}{dz}\,[w + 4\,(1-u)]\right\} \tag{42}$$

Damit dV/dz ungefähr Null wird, muß entweder der Klammerausdruck nicht groß und w groß sein oder es muß der Klammerausdruck nahezu Null werden. Die erstere Bedingung ist er-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

füllt, wenn k_1 gegen k_2A und k_3 groß ist. Dann ist die Konzentration des Zwischenproduktes groß. Ferner tritt eine erhebliche Bildung des Endproduktes erst ein, wenn u groß geworden ist. Dann sind $1-u$ und du/dz klein, so daß auch der Klammerausdruck nicht allzu große Werte erreicht. Das Zahlenbeispiel Nr. 17 zeigt, daß V unter diesen Umständen recht gut konstant ist. Die zweite Möglichkeit (Klammerausdruck nahezu Null) erfordert

$$\frac{du}{dz} = \frac{2(1-u)}{w+4(1-u)}$$

Soll dies näherungsweise in einem größeren Bereich gelten, so muß du/dz näherungsweise von u und w unabhängig sein. Denn das Verhältnis $(1-u)/w = Vw$ kann nicht konstant sein, wenn V konstant ist. Die Unabhängigkeit des du/dz von u und w erfordert aber, daß w neben $4\,(1-u)$ vernachlässigt werden kann. Dann ist

$$du/dz \doteq 1/2 \tag{43}$$

Diese Bedingung muß mit der genau zu erfüllenden Gleichung 37 verträglich sein. Damit V entsprechend der zweiten Möglichkeit ungefähr konstant ist, muß also eine Funktion $u = f(z)$ existieren, deren wirklicher Differentialquotient mit der rechten Seite von Gleichung 37 genau übereinstimmt und in einem größeren Bereich ungefähr den Wert ½ hat. Darum sind u-Werte, die nach Gleichung 39 berechnet werden, oft als Näherungswerte brauchbar.

Diese u-Werte, die hier mit u_c bezeichnet werden, fallen immer in die möglichen Grenzen von u (Gleichung 40 a und b). Daß die Bedingung 40 a erfüllt ist, ist unmittelbar ersichtlich. Setzt man ferner in 40 b statt des Ungleichheitszeichen das Gleichheitszeichen und bezeichnet man die so erhaltenen u-Werte mit u_{max}, so ist

$$8\,k_2A\,(u_{max}-u_c) = k_3 + \sqrt{k_1^2 + 8\,k_1\,k_2A\,(2-z)} - \sqrt{(k_1+k_3)^2 + 8\,k_1k_2A\,(2-z)}$$

Soll dieser Ausdruck positiv sein, so muß $k_3^2 + 2\,k_3\sqrt{k_1^2 + 8\,k_1k_2A(2-z)} + k_1^2 > (k_1+k_3)^2$ oder $2\,k_3\sqrt{k_1^2 + 8\,k_1k_2A(2-z)} > 2\,k_1\,k_3$ sein. Das trifft immer zu.

Aus Gleichung 39 folgt der Differentialquotient

$$\frac{du_c}{dz} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2\sqrt{(1+\frac{k_3}{k_1})^2 + 8\,\frac{k_2A}{k_1}\,(2-z)}} \tag{44}$$

Dieser Differentialquotient hat im allgemeinen nicht den Wert ½. Denn Gleichung 39 wurde abgeleitet, indem man in 37 den diese Gleichung nicht befriedigenden Wert $du/dz = 1/2$ einsetzte. Die so erhaltenen u-Werte können daher ebenfalls die Gleichung 37 nicht befriedigen.

Gleichung 44 könnte zu dem Schluß führen, daß ein ungefähr konstantes V infolge Kleinheit des Klammerausdruckes in (42) dann auftritt, wenn entweder k_3 oder $k_2 A$ gegen k_1 groß ist. Dieser Schluß ist nur zum Teil richtig. Großes k_3 bewirkt kleines w; wie die Zahlenbeispiele Nr. 22 und 23 zeigen, überwiegt dann der Einfluß von w^{-3} so stark, daß gerade in diesem Fall von einer Konstanz des V nicht die Rede sein kann.

Dagegen tritt ungefähre Konstanz von V auf, wenn $k_2 A$ groß ist. Daß dies auch dann eintritt, wenn es nur gegen k_3, aber nicht gegen k_1 groß ist (Beispiel Nr. 18), ist nicht aus Gleichung 45 zu erklären. Hier spielt die Größe des w-Wertes mit; doch lassen sich aus den Formeln kaum alle Einzelfälle übersehen. In der Hauptsache kann man wohl sagen, daß ein konstantes V auftritt, wenn die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion mindestens gegenüber einer der Geschwindigkeitskonstanten der einleitenden Reaktion oder ihrer Gegenreaktion klein ist. Konstante V infolge hoher Werte von $k_2 A$ sind darum von Interesse, weil hier ein Einfluß der Anfangskonzentration auftritt. V kann bei großer Anfangskonzentration ungefähr konstant, bei kleinerer inkonstant sein.

C. Zahlenbeispiele.

Nr. 17. $k_1 = 24$, $k_2 A = k_3 = 1$, $G = 0{\cdot}0417$

z	0·1	0·3	0·5	0·7	0·9	1·1	1·3
u	0·87763	0·89970	0·91985	0·93809	0·95440	0·96855	0·98036
w	1·65526	1·49939	1·33970	1·17618	1·00880	0·83710	0·66072
D	0·1190	0·1062	0·0961	0·0870	0·0760	0·0645	0·0527
du/dz	—	0·1056	0·0960	0·0865	0·0763	0·0651	0·0528
V	0·0447	0·0446	0·0447	0·0448	0·0448	0·0449	0·0450

z	1·5	1·7	1·9
u	0·98961	0·99614	0·99955
w	0·47922	0·29228	0·09910
D	0·0410	0·0248	0·0098
du/dz	0·0397	0·0248	—
V	0·0452	0·0452	0·0458

Wie man sieht, ist hier und auch bei der Mehrzahl der folgenden Beispiele die schlecht konvergierende Näherungsrechnung nicht bis zur völligen Übereinstimmung von D und du/dz getrieben worden. Die noch erforderlichen Änderungen, welche höchstens eine Einheit der vierten Dezimale von u ausmachen würden, können die Werte von V nicht erheblich beeinflussen. du/dz ist in diesem Beispiel stark veränderlich und von ½ weit entfernt. Dies hängt damit zusammen, daß die möglichen Grenzwerte von u (Gleichung 40 a und b) bei mäßigen Umsätzen weit auseinanderliegen (z. B. bei $z = 1{\cdot}1$, 0·9706 und 0·55).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nr. 18. $k_1 = 19$, $k_2A = 20$, $k_3 = 1$, $G = 1{\cdot}053$

z	0·1	0·5	0·9	1·3	1·7
u	0·41739	0·56656	0·70876	0·84117	0·95280
w	0·73478	0·63313	0·51752	0·38234	0·20561
D	0.3695	0·3640	0·3422	0·3038	0·2491
du/dz		0·3642	0·3433	0·3051	—
V	1·079	1·081	1·087	1·084	1·116

Wegen der großen z-Intervalle ist die Ermittlung der empirischen du/dz und dadurch auch die ganze Rechnung weniger genau. Daher ist auch der Gang der V etwas unregelmäßig.

Nr. 19. $k_1 = k_3 = 1$, $k_2A = 100$, $G = 100$

z	0·1	0·3	0·5	0·7	0·9	1·1
u	0·096328	0·193698	0·290908	0.387924	0.484704	0.581178
w	0·092656	0·087396	0·081816	0·075848	0·069408	0·062356
D	0·4875	0·4863	0·4852	0·4848	0·4834	0·4810
du/dz	—	0·4864	0·4856	0·4845	0·4832	0·4815
V	105·3	105·6	105·9	106·4	107·0	107·7

z	1·3	1·5	1·7	1·9
u	0·677235	0·772685	0·867094	0·959034
w	0·054470	0·045370	0·034188	0·018069
D	0·4784	0·4730	0·4689	0·4604
du/dz	0·4791	0·4754	0·4659	—
V	108·8	110·4	113·7	125·5

Nr. 20. $k_1 = k_3 = 1$, $k_2A = 20$, $G = 20$

1. Rechnung mit Differenzquotienten (Auswahl).

t	0·005	0·01	0·05	0·1	0·2	0·25	0·30
x	0·004990	0·009955	0·04888	0·09584	0·18643	0·23098	0·27515
y	$0{\cdot}0_5239$	$0{\cdot}0_4225$	0·00257	0·01664	0·07730	0·11449	0·15366
u	0·004988	0·009933	0·04632	0·07920	0·10914	0·11649	0·12150
z	$0{\cdot}0_41996$	$0{\cdot}0_48944$	0·002202	0·008066	0·02542	0·03507	0·04496
w	0·009955	0·01978	0·09043	0·1503	0·1929	0·1979	**0·1980**
V	10039	2532	369	40·7	23·95	22·56	22·40

t	0·35	0·7
x	0·31908	0·6205
y	0·19287	0·4619
u	0·12621	0·1586
z	0·05486	0·1235
w	0·1975	0·1937
V	22·39	22·43

t	1·0	1·6	2·0	2·4	3·0
x	0·8702	1·3480	1·6490	1·9363	2·3425
y	0·6844	1·1091	1·3757	1·6296	1·9877
u	0·1858	0·2389	0·2732	0·3067	0·3548
z	0·1813	0·2942	0·3672	0·4384	0·5421
w	0·1903	0·1837	0·1793	0·1749	0·1674
V	22·47	22·56	22·61	22·66	(23·02)

Die Zahlen für $t = 3{\cdot}0$ sind merklich ungenau, wie der Vergleich des V mit den Werten der folgenden Rechnung zeigt. Dabei sind aber die Fehler in u und w kleiner als 0·001.

2. Rechnung nach den anderen Näherungsverfahren.

	0·1	0·3	0·5	0·7	0·9
u	0·14751	0·24166	0·33548	0·42887	0·52175
w	0·19502	0·18333	0·17095	0·15774	0·14350
D	0·4710	0·4699	0·4681	0·4658	0·4629
du/dz	—	0·4699	0·4681	0·4658	0·4629
V	22·42	22·56	22·74	22·95	23·23
	1·1	1·3	1·5	1·7	1·9
u	0·61396	0·70528	0·79531	0·88323	0·96619
w	0·12793	0·11057	0·09062	0·06647	0·03238
D	0·4591	0·4540	0·4464	0·4273	0·3968
du/dz	0·4591	0·4540	0·4464	0·4272	—
V	23·59	24·11	24·93	26·43	32·26

Nr. 21. $k_1 = k_2 A = k_3 = 1,\ G = 1.$

	0·1	0·5	0·9	1·3	1·7
u	0·3656	0·5174	0·6650	0·8051	0·9302
w	0·6313	0·5349	0·4301	0·3102	0·1605
D	0·374	0·367	0·349	0·318	0·274
du/dz	—	0·374	0·360	0·331	—
V	1·59	1·69	1·81	2·02	2·71

Nr. 22. $k_1 = k_2 A = 1,\ k_3 = 9,\ G = 1.$

	0·1	0·3	0·5	0·7	0·9
	0·15000	0·23995	0·32979	0·41953	0·50915
w	0·20000	0·17991	0·15959	0·13905	0·11831
D	0·4500	0·4494	0·4489	0·4484	0·4478
du/dz	—	0·4495	0·4489	0·4484	0·4479
V	21·3	23·5	26·3	30·0	35·1
	1·1	1·3	1·5	1·7	1·9
	0·59867	0·68807	0·77736	0·86652	0·95555
w	0·09734	0·07615	0·05472	0·03304	0·01110
D	0·4473	0·4467	0·4460	0·4452	0·4437
du/dz	0·4473	0·4467	0·4461	0·4455	—
V	42·4	53·8	74·4	122	361

Nr. 23. $k_1 = k_2 A = 1,\ k_3 = 49,\ G = 1.$

	0·1	0·3	0·5	0·7	0·9
u	0·06935	0·16732	0·26528	0·36325	0·46121
w	0·03870	0·03463	0·03056	0·02649	0·02242
D	0·4900	0·4900	0·4900	0·4900	0·4900
du/dz	—	0·4898	0·4898	0·4898	0·4898
V	621	694	787	907	1072
	1·1	1·3	1·5	1·7	1·9
	0·55917	0·65714	0·75510	0·85306	0·95102
w	0·01834	0·01427	0·01020	0·00612	0·00204
D	0·4900	0·4900	0·4900	0·4899	0·4901
du/dz	0·4898	0·4898	0·4898	0·4898	—
V	1310	1683	2356	3924	11780

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Werte von D sind gegen kleine Änderungen von u sehr empfindlich, die Werte von V viel weniger. Beispielsweise gibt bei Nr. 18 für $z = 0{\cdot}1$ die Änderung von u auf 0·41729 $D = 0{\cdot}380$, $V = 1{\cdot}080$. Hieraus sieht man, daß auch die ungenauesten der hier mitgeteilten Rechnungen noch genau genug sind, um ein Urteil über die Konstanz von V zu gestatten.

Ferner sei bemerkt, daß Konstantenwerte wie $k_2A = 20$ keineswegs außerordentlich hohe Rückverwandlungsgeschwindigkeiten bedeuten, da sie in der Geschwindigkeitsgleichung mit dem Quadrat von w multipliziert sind, welches gerade bei großem k_2A klein ist. Bei Nr. 20 z. B. liegt das Maximum von w bei ungefähr 0·2. In diesem Zeitpunkt ist die Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes 0·2, die der Rückverwandlung in den Ausgangsstoff, ausgedrückt durch die Konzentration des Zwischenproduktes, $(2\,dy/dz)$ 1·6, also nur achtmal so groß. Beim halben Umsatz ist die Umwandlungsgeschwindigkeit in das Endprodukt nur noch 0·135, die Rückverwandlungsgeschwindigkeit 0·72, also 5·4mal so groß. Bei 95% Umsatz geht dieses Verhältnis auf 1·3 zurück. Selbst bei Nr. 19 ist bei $z = 0{\cdot}9$ die Geschwindigkeit der Rückverwandlung (0·96) nur 14mal so groß als die Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes (0·069), bei $z = 1{\cdot}7$ nur noch siebenmal so groß. Weitere Vergrößerung von k_2A würde die Konstanz der V verbessern.

Die Konstanz des V ist bei bimolekularer Gegenreaktion unvollkommener als bei monomolekularer, hauptsächlich darum, weil V im ersteren Falle bei weit vorgeschrittenem Umsatz wieder stark ansteigt [20], was bei monomolekularer Gegenreaktion nicht der Fall ist. Wegen der Form der Gleichung 38 ist es nicht unwahrscheinlich, daß der Grenzwert von V für $t = \infty$ (ebenso wie der für $t = 0$) unendlich ist.

Für kinetische Zwecke wird man das Gegenverhältnis als konstant betrachten dürfen, wenn die Abweichungen $\pm 5\%$ nicht überschreiten. In der folgenden Zusammenstellung finden sich die Geschwindigkeitskonstanten, die Gleichgewichtskonstante des vorgelagerten Reaktionspaares (G), der Mittelwert von V für den Bereich, in dem es als konstant betrachtet werden kann, das Verhältnis der Konzentrationen des Zwischenproduktes bei $z = 0{\cdot}1$ und $z = 1{\cdot}5$ (R), der z-Bereich, in dem V auf $\pm 5\%$ konstant ist (z_1), der z-Bereich, in dem das Verhältnis auf $\pm 1\%$ konstant ist (z_2), ferner die Konzentration des Zwischenproduktes bei $z = 0{\cdot}1$ (w).

Nr.	k_1	k_2A	k_3	G	V	R	z_1	z_2	w
17	24	1	1	0·042	0·045	3·45	0·1—1·9	0 1—1 85	1·66
18	19	20	1	1·053	1·10	2·5	0·1—>1·7	0·1—1·6	0·73
19	1	100	1	100	110·6	2·04	0·1—1·7	0·1—1·0	0·093
20	1	20	1	20	23·54	2·2	0·1—1·4	0·1—0 7	0·20
21	1	1	1	1	1·67	2·6	0 1—0·7	—	0·63
22	1	1	9	1	22·4	3·7	0·1—0 3	—	0·20
23	1	1	49	1	652	3·8	0·1—0·27	—	0·04

Man sieht, daß das Gegenverhältnis V in den vier ersten Beispielen innerhalb des größten Teiles des Reaktionsablaufes

[20] Dieser Anstieg des V könnte auch die Beobachtnng von Bodenstein und Lütkemeyer (Z. physik. Chem. *124* [1925], 225) erklären, daß ihre Konstante k gegen Schluß der Reaktion absinkt.

ausreichend, bei Nr. 17 und 18 sogar sehr gut konstant ist. Nur bei Nr. 18 hat man annähernd ein vorgelagertes Gleichgewicht. In den übrigen Fällen ist dagegen k_3 von derselben Größenordnung wie eine der beiden anderen Geschwindigkeitskonstanten. Die R zeigen, daß von einer Konstanz der Konzentration des Zwischenproduktes in keinem Fall die Rede sein kann. Die Konstanz des V ist nicht an kleine Konzentrationen des Zwischenproduktes gebunden; im Gegenteil tritt die beste Konstanz gerade dann ein, wenn die Konzentration des Zwischenproduktes sehr hoch ist. Sie kann aber auch bei kleiner Konzentration des Zwischenproduktes eintreten (Nr. 19). Anderseits kann die Konstanz bei kleinem w fehlen (Nr. 23). Der ungefähr konstante Wert von V unterscheidet sich von der Gleichgewichtskonstante.

Die Beispiele 19—21 können als Belege für den Einfluß der Anfangskonzentration betrachtet werden, indem man in ihnen z. B. $k_2 = \mathbf{20}$ setzt, wodurch A 5, 1 und 0·05 wird. Wie man sieht, ist die Konstanz von V bei höheren Anfangskonzentrationen besser. Bei Konstanz des V infolge hoher w-Werte ($k_1 \gg k_2 A \doteq k_3$) wird es umgekehrt sein.

Zusammenfassung.

I. Die Geschwindigkeitsgleichungen der Bromwasserstoffbildung aus den Elementen sowie die photochemischen Geschwindigkeitsgleichungen, in denen die Quadratwurzel aus der Lichtintensität auftritt, lassen sich nicht, wie dies bisher getan wurde, durch die Annahme ableiten, daß die Konzentration in kleiner Menge vorhandener Zwischenprodukte als konstant betrachtet werden könne. Die Skrabalsche Ableitung der Bromwasserstoffbildung im Dunklen auf Grund eines vorgelagerten Gleichgewichtes kann auf Lichtreaktionen wegen der geringen Geschwindigkeit der einleitenden Reaktion nicht immer übertragen werden. Dagegen kann die Erscheinung, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes von der Quadratwurzel der Lichtstärke abhängt, erklärt werden, wenn trotz Fehlens eines vorgelagerten Gleichgewichtes die Reaktionen sich so verhalten, *als ob* ein Gleichgewicht vorgelagert wäre, d. h. wenn jenes Verhältnis der Konzentrationen, welches in der Gleichgewichtsbedingung auftritt, annähernd konstant ist, obwohl die Geschwindigkeit der Folgereaktion nicht sehr klein ist gegenüber den Geschwindigkeiten der einleitenden Reaktion und ihrer Gegenreaktion. Für diese Erklärung des Quadratwurzelgesetzes ist abweichend von den bisherigen Erklärungen e i n instabiles Zwischenprodukt ausreichend; die Annahme eines zweiten kann allerdings aus anderen Gründen erforderlich sein. Es wird gezeigt, daß diese Voraussetzung in der Tat bei geeigneten Werten der Geschwindigkeitskonstanten sowohl bei Dunkel- als bei Lichtreaktionen innerhalb eines weiten Umsatzbereiches erfüllt wird, u. zw. nicht bloß

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bei monomolekularer Gegenreaktion, sondern auch in dem für das Quadratwurzelgesetz allein in Betracht kommenden Fall der bimolekularen Gegenreaktion.

II. Aus der klassischen Kinetik lassen sich ohne weitere Hilfsannahmen folgende Erscheinungen ableiten: 1. Die Erscheinung, daß die Potenz, mit der die Lichtstärke in der Geschwindigkeitsgleichung für die Bildung des Endproduktes auftritt, mit steigender Lichtintensität abnimmt, so daß diese Geschwindigkeit bei genügend großer Lichtstärke von dieser unabhängig wird. Daraus folgt auch, daß der bei gleichen Werten des Produktes aus Lichtintensität und Zeit eintretende Umsatz von der Lichtintensität abhängt. Falls aber nur der Ausgangsstoff absorbiert, kann man sagen, daß die gesamte Lichtabsorption vom Beginn der Reaktion bis zum völligen Aufbrauch des Ausgangsstoffes von der Lichtintensität mindestens in vielen Fällen unabhängig ist. 2. Die Veränderlichkeit der auf eine Molekel des Endproduktes entfallenden Quantenzahl in endlichen Zeiten mit der Lichtintensität.

Ferner läßt die Kinetik vorhersehen, daß diese Quantenzahl eine Abhängigkeit von der Zeit zeigen kann, und daß daher die aus einem beschränkten Umsatzbereich erhaltenen Quantenzahlen nicht immer in einem einfachen Zusammenhang mit der Art der Reaktionen stehen. Ein einfacher Zusammenhang liegt vor, wenn nur die einleitende Reaktion und ihre Gegenreaktion zeitbestimmend sind. Bei schwacher Lichtabsorption ist die Quantenzahl im größten Teil des Umsatzbereiches praktisch konstant.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Wegscheider Rudolf Franz Johann

Artikel/Article: Über Licht- und Dunkelreaktionen mit Gegen- und Folgewirkung. 33-72