

*9. Nachtrag zu meiner Arbeit:
„Thermodynamische Begründung des photo-
chemischen Äquivalentgesetzes“;
von A. Einstein.*

In der genannten Arbeit¹⁾ wird auf wesentlich thermodynamischem Wege unter Zugrundelegung gewisser durch die Erfahrung nahe gelegter Annahmen gezeigt, daß bei der photochemischen Zersetzung eines Gasmoleküls durch (verdünnte) Strahlung von der Frequenz ν_0 die Strahlungsenergie $h\nu_0$ (im Mittel) absorbiert wird. Jene Untersuchung bedarf in einem wichtigen Punkte der Ergänzung. Es wurde nämlich bei jener Betrachtung die Annahme zugrunde gelegt, daß nur ein unendlich kleiner Frequenzbereich photochemisch auf das Gas zu wirken vermöge. Man erhält deshalb keine Antwort auf die Frage, ob für die Größe der pro Molekülzerfall absorbierten Energie die Frequenz der absorbierten Strahlung oder die Eigenfrequenz des absorbierenden Moleküls maßgebend sei.

Eine Antwort auf jene Frage läßt sich nur gewinnen, wenn man den Fall ins Auge faßt, daß ein endlicher Frequenzbereich auf das Molekül zersetzend zu wirken vermag. Die Untersuchung dieses Falles wird mir auch durch persönliche Mitteilung des Hrn. Warburg nahe gelegt, der den photochemischen Zerfall von Ozon untersucht; Hr. Warburg teilte mir nämlich mit, daß auf das O_3 -Molekül Strahlung eines gegen ν_0 durchaus nicht verschwindenden Frequenzbereiches photochemisch wirksam ist.

Wir legen also jetzt der Betrachtung den Fall zugrunde, daß auf das betrachtete Molekül beliebig viele elementare Frequenzbereiche wirken, die zusammen einen kontinuierlichen endlichen Bereich bilden können; $\nu^{(1)}$, $\nu^{(2)}$ usw. seien die mittleren

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 37. p. 832. 1912.

Frequenzen dieser Elementarbereiche. Wir fügen den in der ersten Arbeit gemachten Voraussetzungen die hinzu, daß die Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Moleküle gleich sei die Summe der Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Moleküle, welche die Strahlungen der einzelnen Frequenzbereiche für sich allein liefern würden. Dann erhalten wir für die Zahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Moleküle erster Art (vgl. Formel (1) p. 834 der ersten Abhandlung)

$$(1a) \quad Z = n_1 (A^{(1)} \rho^{(1)} + A^{(2)} \rho^{(2)} \dots).$$

Gleichung (2) für die Anzahl Z' der pro Zeiteinheit stattfindenden Wiedervereinigungen bleibt unverändert gültig.

Auch in dem jetzt betrachteten Falle gibt es den Fall des „gewöhnlichen“ thermodynamischen Gleichgewichtes, für welchen die Strahlung *schwarze* Strahlung von der nämlichen Temperatur ist wie die Temperatur des Gasgemisches. Ebenso ergeben sich bei gegebener Gastemperatur unendlich viele Konstitutionen der Strahlung, für welche „außergewöhnliches“ thermodynamisches Gleichgewicht herrschen muß, falls $\eta_2 \eta_3 / \eta_1$ einen geeigneten Wert hat. Aber es ist in dem jetzt untersuchten Falle $Z = Z'$ nicht mehr eine *hinreichende* Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht. Damit letzteres vorhanden sei, muß nämlich außerdem gefordert werden, daß für jedes wirksame Elementargebiet der Strahlungsfrequenz die pro Zeiteinheit absorbierte gleich der pro Zeiteinheit neu erzeugten Strahlungsenergie sei.

Man kann leicht zeigen, daß Fälle des „außergewöhnlichen“ thermodynamischen Gleichgewichtes existieren müssen. Bezeichnen wir nämlich mit

$$\eta_{10}, \quad \eta_{20}, \quad \eta_{30}, \\ \rho_0^{(1)}, \quad \rho_0^{(2)} \dots$$

die Molekularkonzentrationen, bzw. Strahlungsdichten in einem Falle „gewöhnlichen“ thermodynamischen Gleichgewichtes, wobei sowohl das Gasgemisch, als auch die wirksame Strahlung der einzelnen Elementarbereiche die Temperatur T besitzen, so sind

$$\frac{\eta_{10}}{x}, \quad \eta_{20}, \quad \eta_{30}, \\ x \rho_0^{(1)}, \quad x \rho_0^{(2)} \dots$$

Werte für die Molekülkonzentrationen bzw. für die Strahlungsdichten, bei welchen „außergewöhnliches“ thermodynamisches Gleichgewicht bei beliebigem Werte von x besteht, falls nur das Gasgemisch die Temperatur T besitzt. Denn es folgt aus (1a) und (2), daß die Bedingung $Z = Z'$ erfüllt bleibt; es ändert sich ferner nichts an der pro Zeiteinheit erzeugten Strahlungsenergie z. B. des ersten Bereiches, weil η_2 und η_3 ungeändert geblieben sind, und es ändert sich auch nichts an der Zeiteinheit z. B. aus der Strahlung des ersten Elementarbereiches absorbierten Energie, weil das Produkt $\eta_1 \cdot \rho^{(1)}$ ungeändert geblieben ist.

Diese Zustände außergewöhnlichen thermodynamischen Gleichgewichtes, welche zur Gemischtemperatur T gehören, sind dadurch ausgezeichnet, daß sich die Dichten $\rho^{(1)}$, $\rho^{(2)}$ usw. der Elementarbereiche zueinander verhalten wie die entsprechenden Dichten $\rho_0^{(1)}$, $\rho_0^{(2)}$ usw., welche diesen Bereichen bei der Gemischtemperatur T beim gewöhnlichen thermodynamischen Gleichgewichte zukommen. Ist diese notwendige Bedingung für das außergewöhnliche thermodynamische Gleichgewicht

$$(5) \quad \frac{\rho^{(1)}}{\rho_0^{(1)}} = \frac{\rho^{(2)}}{\rho_0^{(2)}} \text{ usw.}$$

erfüllt, so kann man (1a) in folgender Weise umformen:

$$\begin{aligned} Z &= n_1 \left(A^{(1)} \rho^{(1)} + A^{(2)} \left(\frac{\rho_0^{(2)}}{\rho_0^{(1)}} \rho^{(1)} + \dots \right) \right) \\ &= n_1 \left(A^{(1)} + A^{(2)} \frac{\rho_0^{(2)}}{\rho_0^{(1)}} + \dots \right) \rho^{(1)}, \end{aligned}$$

oder endlich in kürzerer Form

$$(1b) \quad Z = A^{(1)*} \rho^{(1)} n_1,$$

wobei $A^{(1)*}$ nur von T allein (Gemischtemperatur) abhängt.

Unter Benutzung von (1b) und (2) der ersten Arbeit erhält man statt Gleichung (3), p. 835 die entsprechende Gleichung

$$(3a) \quad \frac{\frac{n_2}{V} \frac{n_3}{V}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{\eta_2 \eta_3}{\eta_1} = \frac{A^{(1)*}}{A'} \rho^{(1)}.$$

Ist diese Gleichung sowie (5) erfüllt, so besteht „außergewöhnliches“ thermodynamisches Gleichgewicht.

Haben wir einen Fall außergewöhnlichen thermodynamischen Gleichgewichtes vor uns, so werden wir uns eine virtuelle Änderung des Systems als zulässig zu denken haben, bei welcher ein Grammol der ersten Molekülart des Gemisches zersetzt wird unter Absorption der Energie $N\varepsilon^{(1)}$ aus der Strahlung des ersten Elementarbereiches derart, daß die Energiemengen der übrigen Elementarbereiche der Strahlung ungeändert bleiben. Bei dieser virtuellen Änderung muß die Bedingung $\delta S_{\text{total}} = 0$ erfüllt sein wie in dem zuerst betrachteten Fall, daß nur Strahlung eines einzigen Elementarbereiches photochemisch wirksam sei.¹⁾

Die rechnerische Durchführung stimmt genau überein mit derjenigen, welche in der Arbeit für den monochromatischen Fall gegeben ist, mit dem einzigen Unterschiede, daß die auf die Strahlung sich beziehenden Größen auf den ersten Elementarbereich zu beziehen sind. Speziell erhalten wir an Stelle von (5) die Gleichung

$$(5a) \quad \varepsilon^{(1)} = h\nu^{(1)}.$$

Es folgt also aus den angedeuteten Überlegungen, daß die pro Molekülzerfall absorbierte Energie nicht von der Eigenfrequenz des absorbierenden Moleküls sondern von der Frequenz der den Zerfall bewirkenden Strahlung abhängt. Sollte dies bei (5a) aber nicht zutreffen, so müßte man meiner Meinung nach daraus schließen, daß Absorption bzw. Emission der verschiedenen wirksamen Frequenzbereiche nicht unabhängig voneinander erfolgen, sondern zwangsläufig miteinander verbunden sind. Es wäre dann eben die von uns betrachtete virtuelle Verschiebung als eine mit den Elementargesetzen nicht vereinbare anzusehen.

Prag, Mai 1912.

1) Dieser Modus wäre nur dann unzulässig, wenn die elementaren Gesetze der Absorption und Emission so beschaffen wären, daß mit der Absorption bzw. Emission von Strahlung einer Frequenz Absorption bzw. Emission anderer Frequenzen zwangsläufig verbunden wäre.

(Eingegangen 12. Mai 1912.)