

# Die chemischen Wirkungen des Lichts.

Von

Dr. Fritz Weigert,

Privatdozent an der Universität Berlin.

Mit 2 Abbildungen.

---

Sonderausgabe

aus der

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Herausgegeben von Prof. Dr. W. HERZ, Breslau.

Band XVII.



STUTT GART.  
VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1911.

B 2  
24

II/22

## Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

### Band I—III je 12 Hefte à M. I.—

**Erster Band. 1896.** 1: Die Metallkarbide und ihre Verwendung von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. — 2: Verdichtung der Metaldämpfe in Zinkhütten von Dr. V. Steger. Mit 15 Abbildungen. — 3: Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie von Dr. F. Oettel. Mit 10 Abbildungen. — 4: Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente von Dr. M. Mugdan. Mit 10 Abbildungen. — 5: Die Terpene von Prof. Dr. M. Scholtz. — 6: Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. — 7/8: Die Abwässer der Fabriken von Dr. H. Benedict. Mit 14 Abbildungen. — 9/10: Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. — 11/12: Kohlenstoffformen im Eisen von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen.

**Zweiter Band. 1897.** 1: Die Benzoltheorie. Von Prof. Dr. W. Marckwald. — 2: Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 3/5: Die Chemie des Weines. Von Dr. L. Grünhut. — 6/7: Ueber Tautomerie. Von Prof. Dr. W. Wislicenus. — 8/9: Die Goldindustrie der Südafrikanischen Republik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. — 10/11: Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 31 Abbildungen. — 12: Die Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 10 Abbildungen.

**Dritter Band. 1898.** 1/3: Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe von Dr. Fr. Goose. — 4: Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen von Prof. Ed. Donath und Dr. K. Pollak. Mit 2 Abbildungen. — 5: Justus v. Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestag (18. April 1898) von Dr. Walter Roth. — 6: Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Von Hütteninspektor Ed. Jensch. — 7/8: Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Von Prof. Dr. W. Herz. — 9/10: Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. Von Dr. J. Ephraim. — 11/12: Ueber langsame Verbrennung. Von Prof. Dr. G. Bodländer.

### Von Band IV an je 12 Hefte im Abonnement 12 M., einzeln 1 M. 20 Pf.

**Vierter Band. 1899.** 1/3: Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Von Prof. Dr. M. Dennstedt. Mit 14 Abbildungen. — 4: Ueber die Pyrazolgruppe. Von Prof. Dr. J. Schmidt. — 5: Ueber Aluminium und seine Verwendung. Von E. Milde. — 6: Das Acetylen in der Technik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 25 Abbildungen. — 7/8: Ueber den Raum der Atome. Von Prof. Dr. J. Traube. — 9: Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 10: Ueber die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. Von Prof. Dr. W. Herz. — 11/12: Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen. Von Prof. Dr. J. Schmidt.

**Fünfter Band. 1900.** 1: Ueber die Theorie der Lösungen. Von Prof. Dr. J. H. van 't Hoff. — 2: Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. — 3/5: Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Von Dr. O. Kröhnke. Mit 33 Abbildungen. — 6: Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 23 Abbildungen. — 7/10: Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Verwendung desselben. Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxydes in Gewerbe und Industrie. Von Prof. Dr. August Harpf. Mit 21 Abbildungen. — 11/12: Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik. Von Dr. Theodor Koller.

**Sechster Band. 1901.** 1: Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900. Von Dr. Gustav Keppeler. — 2/4: Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung. Von Prof. Ed. Donath und Dr. B. M. Margosches. Mit 14 Abbildungen. — 5/6: Ueber anorganische Kolloide. Von Prof. Dr. Alfred Lottermoser. — 7/8: Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion. Von Prof. Dr. Georg Rohde. — 9/11: Die Chemie des Thoriums. Von Dr. J. Koppel. — 12: Ueber feste Lösungen. Von Dr. Giuseppe Bruni. Mit 4 Abbildungen.

**Siebenter Band. 1902.** 1: Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen. Von Prof. Dr. F. Giesel. Mit 4 Abbildungen. — 2/4: Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. Von Dr. Karl Grauer. — 5: Chemische Affinität und Energieprinzip. Von Dr. Jos. Siegrist. — 6: Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000301483

ung auf Seite 3 des Umschlags.)

*I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft*

*Werk Auschwitz*

*I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Auschwitz*

*Wissenschaftliche Bibliothek*

**BUCHERZ. BUNA**

*(32/23)*

# Die chemischen Wirkungen des Lichts.

Von

**Dr. Fritz Weigert,**

Privatdozent an der Universität Berlin.

Mit 2 Abbildungen

**Sonderausgabe**

aus der

**Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.**

Herausgegeben von Prof. Dr. W. HERZ, Breslau.

**Band XVII.**



*B2  
24.28*

**STUTTGART.**

**VERLAG VON FERDINAND ENKE.**

**1911.**

*15/42*

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW

III 15543

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

640

Akc. Nr. 2585 / 49

I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Auschwitz.  
~~BUCHEREI BUNA~~

I.

Uebersicht und Einteilung des Stoffes.

Es ist eine sehr merkwürdige Tatsache, daß gerade die chemischen Wirkungen des Lichtes, welche äußerlich ganz besonders stark auffallen, in ihrem Zusammenhang sehr wenig aufgeklärt sind. Was ist nun der Grund für unsere unzureichende Kenntnis von so häufig zu beobachtenden Erscheinungen? Vor allen Dingen der sehr verwickelte Mechanismus der äußerlich einfach erscheinenden Vorgänge und die Schwierigkeiten einer einigermaßen genauen experimentellen Behandlung. Die Zerstörung der Farbstoffe durch das Licht kommt für gewöhnlich erst nach ihrer Verwendung auf Gemälden, Drucken und Geweben zur Beobachtung, und nur bei der Verbindung einer Farbe mit irgendeiner Unterlage ist es ja von Interesse, ob sie im Licht echt ist oder nicht. Die Feststellung der chemischen Natur des Umwandlungsproduktes ist jedoch sehr schwierig, da die Veränderung nur auf die Oberfläche der gefärbten Substanz beschränkt ist. Es müssen einfachere Versuchsbedingungen geschaffen werden, womit man sich jedoch gleichzeitig von der Lösung der eigentlichen praktischen Aufgabe entfernt. Derartige Hindernisse werden sich bald bei der Bearbeitung eines jeden photochemischen Problems auf den verschiedensten anorganisch-, organisch- und biologisch-chemischen Gebieten in den Weg stellen. Erst wenn sie überwunden sind und der Vorgang chemisch klargelegt ist, kann man an die Untersuchung des Zusammenhangs gehen, welcher zwischen der Lichtstrahlung selbst und den chemischen Veränderungen besteht.

Hier zeigt sich sofort der große Unterschied zwischen den Untersuchungsmethoden photochemischer Reaktionen und gewöhnlicher che-

mischer Vorgänge. Während nämlich bei diesen alles klar und bestimmt ist, wenn man bei bekannter Temperatur den Verlauf der chemischen Reaktion, die sich in einem abgeschlossenen Gefäß abspielt, vollständig quantitativ verfolgt hat, ist die Frage bei den Lichtreaktionen hierdurch noch nicht erledigt, da sich der wichtigste Teil des Vorgangs, das Zuströmen des Lichtes, auch außerhalb der Gefäßwände abspielt. Wir sind also streng genommen gezwungen, die Lichtquelle und den ganzen Strahlengang zwischen derselben und dem belichteten Objekt in unsere Betrachtungen hineinzubeziehen.

Durch die Eigentümlichkeit der photochemischen Reaktionen, daß sie durch eine von außen wirkende Energiequelle verursacht werden, stellen sie sich an die Seite einer Anzahl anderer chemischer Vorgänge, der elektrochemischen und elektrolytischen und der chemischen Vorgänge, die durch schnelle elektrische Schwingungen, dunkle elektrische Entladungen und durch die Zerfallsprodukte und Wirkungen radioaktiver Substanzen hervorgebracht werden. Bei den elektrochemischen Vorgängen erleichtert das Faradaysche Gesetz die quantitative Behandlung. Da es sich hier in den allermeisten Fällen um eine rein elektrolytische Stromleitung handelt, kennt man durch Messung der Stromstärke und der Klemmenspannung den Gesamtbetrag der von außen in ein Beobachtungsgefäß hineingeschickten Energie, so daß man imstande ist, bei Kenntnis dieser beiden Größen durch Beobachtung des Verlaufes des eigentlichen chemischen Vorganges alles Wesentliche zu ergründen. Auf die Art der Stromerzeugung kommt es nicht an.

Bei den photochemischen Reaktionen besitzen wir keine derartigen Erleichterungen, um die Menge der Lichtenergie, die von der untersuchten Reaktion absorbiert wird, zu messen. Wenn wir auch in einzelnen besonders einfachen Fällen ihre integrale Umwandlung in Wärme ermitteln können, so ist es dennoch nicht möglich, den chemisch ausgenutzten Teil derselben a priori anzugeben, was gerade das Faradaysche Gesetz bei den elektrochemischen Reaktionen sofort erlaubt. Da alle Schwingungsformen des Lichtes chemisch wirksam sein können und da jede eine Energiequelle für sich ist, deren chemische Ausnutzbarkeit außerdem in Beziehung zu den optischen Eigenschaften, speziell der Absorption der bestrahlten chemischen Substanzen steht, so sehen wir uns derartig komplexen Erscheinungen und Schwierigkeiten gegenüber, daß an ihre Ueberwindung vorläufig noch kaum zu denken ist.

Sehr früh empfand man schon das Bedürfnis, die chemische

Wirksamkeit des Lichtes messen zu können, und so erfand Draper 1843, um die „tithonischen“ (chemischen) Strahlen zu messen, das sog. Tithonometer, in dem er die photochemische Vereinigung von Chlor und Wasserstoff messend verfolgte. Wittwer benutzte die Zersetzung des Chlorwassers, Bunsen und Roscoe verbesserten den Draperschen Apparat in ihren Aktinometer, und später wurden noch eine ganze Reihe lichtempfindlicher Prozesse auf chemischem und elektrochemischem Wege zu derartigen aktinometrischen Messungen verwendet, unter denen die von Eder untersuchte Reduktion des Quecksilberchlorids durch Ammoniumoxalat wichtig ist.

Der Wert derartiger Meßmethoden ist jedoch zur Erreichung des beabsichtigten Zweckes nur gering. Sie sind nur befähigt, die chemische Wirksamkeit des Lichtes bei der Reaktion, die sich in dem Aktinometer selbst abspielt, zu ermitteln, da jede andere Reaktion eine andere Lichtabsorption hat und ein anderes spezifisches Umwandlungsvermögen der absorbierten Lichtenergie besitzt. Ein durchgeführter Versuch mit irgendeinem Aktinometer kann demnach nicht als eine Messung einer chemisch verwandelbaren Lichtmenge angesehen werden, sondern nur als ein Beitrag zur Kenntnis der sich abspielenden photochemischen Reaktion. Da alle Aktinometer im günstigsten Falle einen Verlauf anzeigen, der proportional der auffallenden Lichtintensität ist, so verfährt man in allen Fällen besser und sicherer, direkt die Lichtintensität mittels irgendeines zuverlässigen Photometers zu messen.

Bunsen und Roscoe benutzten daher ihren Apparat im wesentlichen als Photometer. Er bietet auch insofern einen Vorteil, als er ohne weitere spektrale Zerlegung die Intensitätsverhältnisse für ein sehr kleines Spektralgebiet (das vom Chlor absorbierte, blau und violett) angibt. Irgendeinen Rückschluß auf die wichtige photochemische Assimilation der Kohlensäure in den grünen Pflanzen z. B. erlaubt diese Messung jedoch nicht, da für diese Reaktion gerade die gelben und roten Strahlen von Bedeutung sind.

Aus diesen wenigen Andeutungen geht schon hervor, daß für eine gründliche photochemische Untersuchung eine große Anzahl von Einzelfragen zu erledigen sind, deren Vernachlässigung die Arbeit leicht in falsche Bahnen lenken könnte. Es soll hier nicht unternommen werden, die bis jetzt aufgefundenen photochemischen Reaktionen möglichst vollständig aufzuzählen, es soll vielmehr die Frage untersucht werden, was aus dem vorliegenden experimentellen Material möglicherweise zur Erkenntnis der chemischen Wirkung des Lichtes

verwertet werden kann. Es werden daher im wesentlichen mehr oder weniger quantitativ durchgeführte Untersuchungen zu besprechen sein und Einzelbeobachtungen nur in solchen Fällen herangezogen werden, wo sie chemisch durchsichtig sind.

Die erste wichtige Frage ist die nach der Richtung einer photochemischen Reaktion, wie der Vorgang rein chemisch verläuft und wie er thermodynamisch oder energetisch zu betrachten ist. Der erste Teil dieser Frage läßt sich wohl ganz allgemein so beantworten, daß jeder Reaktionsvorgang durch Licht beeinflussbar ist. Es finden unter dem Einfluß der Lichtstrahlen Oxydationen und Reduktionen statt, Verbindungen dissoziieren im Licht und Spaltungen werden zurückgedrängt; es entstehen Polymere und Isomere; elementare Stoffe gehen in allotrope Modifikationen über; es bilden sich Niederschläge und Ausflockungen und auf der anderen Seite gehen Substanzen in Lösung; Gase werden in Freiheit gesetzt und werden absorbiert; es finden hydrolytische und elektrolytische Spaltungen statt; Elektroden werden positiv und negativ elektrisch beladen. Reaktionen, die im Dunkeln fast unmerkbar langsam verlaufen, können im Licht einen schnellen Verlauf annehmen, der sich bis zur Explosion steigern kann, andererseits entstehen unter dem Einfluß der Bestrahlung spielend leicht und in guter Ausbeute Substanzen, die im Dunkeln nicht oder nur auf einem großen Umweg zu erhalten wären.

Wenn man versuchen würde, auf Grund der beobachteten chemischen Umwandlungen eine Systematik der photochemischen Reaktionen zu bilden, so könnte dieselbe nur eine rein äußerliche sein, die über die eigentliche Lichtwirkung so gut wie gar nichts aussagt. Und doch haben sich von diesen Gesichtspunkten aus einige große Gruppen von Reaktionen isoliert, die gewissermaßen als typisch photochemisch angesehen werden. Hier stehen an erster Stelle die Oxydationen im Licht, dann die photochemischen Reaktionen, an denen die Halogene Chlor, Brom und Jod beteiligt sind, die Photochemie der Silberverbindungen ist ein großes Kapitel für sich, und die Richtung, in der ein photochemischer Vorgang sich abspielt, wird häufig so angegeben, daß das Reaktionsprodukt die wirksamen Strahlen weniger absorbiert als das Ausgangsprodukt.

Dieses Hervortreten gewisser großer Gruppen ist jedoch nicht spezifisch photochemisch. Es ist vielmehr durch die zufällig vorhandenen Bedingungen, unter denen die Versuche angestellt werden, verursacht. Die Häufigkeit der photochemischen Oxydationen hat offenbar ihren Grund darin, daß meistens die Substanzen offen dem Licht

und der Luft ausgesetzt werden. Bei Gegenwart von Wasserstoff würden sich wahrscheinlich auch viele Reduktionen beobachten lassen. Die photochemische Beschleunigung vieler Reaktionen durch hinzugefügte Halogene liegt daran, daß dieselben als gefärbte Substanzen Licht, welches durch die gläsernen Wände der Versuchsgefäße hindurchgeht, noch absorbieren und daher als optische Sensibilisatoren wirken. Würden wir Gefäße aus Quarz benutzen und wäre unsere Atmosphäre durchlässiger für ultraviolette Strahlen, so würden wahrscheinlich eine ganze Reihe von anderen Substanzen sehr ähnliche Eigenschaften haben, wie die Halogene. Das große Interesse an der Photochemie der Silberverbindungen und das ungeheure experimentelle Material, was darüber existiert, verdankt natürlich seine Entstehung der Tatsache, daß diese Substanzen für die fast einzige praktische Anwendung der Photochemie in den photographischen Prozessen von großer Bedeutung sind.

Die letzte oben als Beispiel angeführte Regel für die Richtung, in welcher der photochemische Vorgang stattfindet, trifft fast noch seltener zu als die schon besprochenen. Und trotzdem hat sie eine gewisse theoretische Berechtigung. Bei den eigentlichen umkehrbaren photochemischen Reaktionen absorbiert allerdings der reagierende Körper bei dauernder Lichtwirkung immer weniger von den wirksamen Strahlen, seine Menge nimmt ab, die entstehende Substanz kann aber genau an derselben Stelle ein Absorptionsband haben, so daß der Gesamtverlauf mit einer Verstärkung der Absorption verbunden ist. Wenn die Regel richtig wäre, so würde sie besagen, daß die Absorptionsgebiete der rechten und der linken Seite einer photochemischen stöchiometrischen Gleichung sich nicht überdecken dürfen, wozu keine theoretische Begründung vorliegt. So entsteht z. B. bei der Zersetzung des Chlorwasserstoffs im ultravioletten Licht das ebenfalls in Ultraviolett stark absorbierende Chlor. Bei der Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor im Licht bleicht das Gasgemisch allerdings unter Bildung von Kohlenoxychlorid aus; wenn man den Versuch jedoch bei ca.  $500^{\circ}$  ausführt, so dissoziiert das Phosgen unter Vertiefung des Farbtons. Bei derselben Reaktion im Licht findet man also die beiden entgegengesetzten Erscheinungen!

Die rein chemischen Eigenschaften der photochemischen Reaktionen geben daher keinen Hinweis auf eine brauchbare Einteilung oder Systematik, die für eine theoretische Behandlung eines Gebietes immer von Wichtigkeit ist. Die Wandlungen der freien Energie dagegen, welche bei dem Vorgang in dem chemischen System stattfinden, sind hierzu geeignet.

Nach den Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie kann man über die Richtung, in welcher ein chemischer Vorgang von selbst sich abspielt, folgendes aussagen. Wenn die chemische Reaktion in einer gegen alle Einflüsse von außen abgeschlossenen Hülle verläuft, so nimmt bei jedem von selbst verlaufenden Vorgang die freie Energie des Systemes ab. Eine Veränderung, die im Dunkeln stattfindet, verläuft also nach diesem Gesetz. Die chemische Affinität der Reaktion, die chemischen Spannkräfte, welche sie veranlassen, nehmen allmählich ab. Anders ist es, wenn die Reaktion unter dem steten Einströmen von Energie von außen, sei es nun in Form von Strahlungen oder von elektrischer Energie, stattfindet. In diesem Fall kann es vorkommen, daß am Schluß des Vorganges sich mehr freie chemisch aufgespeicherte Energie vorfindet als zu Anfang. Dieser Mehrbetrag muß nun von außen stammen und die eingestrahelte Lichtenergie z. B. ist dazu verwendet worden, um gegen die vorhandenen chemischen Spannkräfte Arbeit zu leisten.

Solche photochemischen Vorgänge, die im folgenden als arbeitsspeichernde bezeichnet werden sollen, sind nun bekannt, und zwar gehört hierher die Kohlensäureassimilation, bei der unter dem Einfluß des Lichtes aus dem reaktionsunfähigen System Kohlendioxyd + Wasser das sehr reaktionsfähige System Stärke + Sauerstoff entsteht, außerdem die Ozonbildung aus Sauerstoff im ultravioletten Licht und unter anderem die Spaltung der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Bei weitem die meisten chemischen Wirkungen des Lichtes verlaufen jedoch im Sinn der chemischen Kräfte und wären daher imstande, mit geeigneten Vorrichtungen Arbeit zu leisten. Die beobachtete Erscheinung ist dann häufig (nicht immer!) eine Beschleunigung einer im Dunkeln nur träge verlaufenden Reaktion. Diese Eigenschaft besitzen aber auch die Katalysatoren, so daß man in diesen Fällen von katalytischen Lichtreaktionen sprechen kann.

Schon Helmholtz<sup>1)</sup> benutzte im Jahre 1847 diese vom energetischen Standpunkt aus auffallenden Unterschiede photochemischer Reaktionen zu einem Einteilungsprinzip, und die Scheidung in solche Vorgänge, die sich im Sinne der chemischen Spannkräfte, arbeitsleistend, abspielen (die Warburg<sup>2)</sup> photochemische Reaktionen erster Art nennt), und in solche gegen die chemischen Kräfte, bei denen die freie Energie des Systems zunimmt (nach Warburg photochemische

---

<sup>1)</sup> Helmholtz, Erhaltung der Kraft 1847, 25.

<sup>2)</sup> Warburg, Verh. d. deutsch. phys. Ges. 1907, 757.

Reaktionen zweiter Art), hat sich bis jetzt im wesentlichen als brauchbar erwiesen.

Eine Regelmäßigkeit bei dem Verlauf photochemischer Reaktionen sei hier noch erwähnt, welche besonders für die Reaktionen zweiter Art auffallend ist. Die Wirkung des Lichtes auf ein System ist ebenso, als wenn dasselbe einer hohen Temperatur ausgesetzt ist. So finden die Dissoziation des Kohlendioxyds, die Spaltung des Chlorwasserstoffs, die Ozonisierung des Sauerstoffs, die Polymerisierung des Anthrazens zum Dianthrazen, die im Licht eintreten, ebenfalls bei hohen Temperaturen statt, da thermodynamisch die Verschiebung der Gleichgewichte mit der Temperatur im Sinne der erwarteten Produkte geschieht. Auf die von Warburg aus dieser Regelmäßigkeit gezogenen theoretischen Schlüsse wird später eingegangen werden<sup>1)</sup>.

Für die „arbeitsleistenden“ Reaktionen gilt die Regel nur angenähert und zwar nur in dem Sinne, daß eine Temperaturerhöhung die chemische Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert. Es existieren jedoch viele Ausnahmen von dieser Regel.

Obgleich die hier besprochene Art der Einteilung photochemischer Prozesse zur Charakterisierung sehr verschiedener photochemischer Reaktionen, wie z. B. der Kohlensäureassimilation und der Chlorknallgasvereinigung, genügt, ist zur feineren Unterscheidung noch eine Unterteilung notwendig. Zunächst geht aus einer theoretischen Ueberlegung hervor, daß bei jeder photochemischen Reaktion ein Teil des Lichtes vorübergehend oder dauernd in chemische Energie umgewandelt wird, daß also alle Reaktionen solche zweiter Art sind. Betrachten wir ein vollständig von der Außenwelt abgeschlossenes System im Dunkeln, so wird dasselbe sich seinem Inhalt an freier Energie entsprechend umwandeln. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung wird nun bei genauer Reproduktion aller Bedingungen, von Konzentrationen, Gefäßmaterialien, Temperatur etc., stets die gleiche bleiben. Wenn die Geschwindigkeit durch eine von außen wirkende Energiequelle geändert wird, ganz gleichgültig, ob sie vergrößert oder verringert wird, dann nennt man das System gegen diese Energieart empfindlich. Nach dem Trägheitsgesetz kann jede Veränderung einer Bewegungs- oder Richtungsgröße (auf welche in letzter Linie auf Grund kinetischer Anschauungen auch eine veränderte chemische Reaktionsgeschwindigkeit herausläuft) nur durch eine neue Kraft verursacht werden. Dieser

---

<sup>1)</sup> Vgl. S. 94.

Teil muß demnach dem von außen wirkenden Energiestrom durch Absorption und Umwandlung entnommen werden. Dieser ganz allgemein gültige Satz sagt für photochemische Vorgänge aus, daß bei jeder chemischen Lichtwirkung ein Teil des auffallenden Lichtes absorbiert und chemisch umgewandelt werden muß.

Die Tatsache, daß die Lichtempfindlichkeit eines chemischen Vorgangs unbedingt eine Lichtabsorption voraussetzt, ist zum ersten mal 1818 von Theodor v. Grotthuß<sup>1)</sup> in der Form ausgesprochen worden, „daß derjenige Körper am kräftigsten auf ein gegebenes farbiges Licht und umgekehrt letzteres auf ihn reagieren muß, der im natürlichen Zustand eine diesem farbigen Lichte entgegengesetzte Farbe zeigt“. Erst 24 Jahre später entdeckte Draper dasselbe Gesetz von neuem, das seitdem unter dem Namen des Draperschen Absorptionsgesetzes bekannt ist (vgl. S. 45).

Auf die notwendige Umwandlung von Lichtenergie in chemische bei jedem photochemischen Vorgang wies Ostwald<sup>2)</sup> hin. Er benutzte zur Klarstellung der Verhältnisse bei den katalytischen Lichtreaktionen, wo die Energieverwandlung nicht äußerlich erkennbar ist, ein anschauliches Beispiel. Wenn man sich einen parallelepipedischen Block vorstellt, der auf seiner Stirnfläche steht, so befindet er sich in einem stabilen Gleichgewicht. Denn nach einer geringen Verrückung nimmt er seine ursprüngliche Lage wieder ein, wenn man ihn freiläßt. Ueberschreitet aber die Verrückung ein bestimmtes Maß, so fällt er auf die Seite und nimmt eine zweite Gleichgewichtslage an. Dabei kann Arbeit geleistet oder aufgespeichert werden, je nachdem der Schwerpunkt in der zweiten Lage tiefer oder höher liegt, als in der ersten. In jedem Falle ist aber ein Arbeitsaufwand erforderlich, um den Block aus dem stabilen Gleichgewicht in das labile (wo er auf der Kante steht) zu bringen, und alsdann gibt er bis zur Annahme der zweiten stabilen Gleichgewichtslage wiederum eine bestimmte Arbeitsmenge aus. Nach Ostwald besteht nun die photochemische Wirkung darin, die Stoffe aus einem metastabilen Zustand, den sie einnehmen, in einen labilen zu bringen, so daß sie sich in den zweiten stabilen begeben können. Welches Zeichen dabei die Gesamtänderung der Energie hat — und nur diese ist vorläufig unserer Beobachtung zugänglich — kommt nicht in Betracht.

---

<sup>1)</sup> Grotthuß, Abhandlungen über Elektrizität und Licht. Ostwalds Klass. Nr. 152, S. 101.

<sup>2)</sup> Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch. II, 1, 1087.

Wenn wir mit diesen Tatsachen rechnen, so wäre es das sinn-  
gemäßeste, bei der Behandlung photochemischer Fragen zunächst die  
eigentliche primäre photochemische Reaktion zu isolieren und zu  
untersuchen. Nur sie ist von photochemischem Interesse, und alle  
sich daran anschließenden Folgereaktionen bilden ein meistens inter-  
essantes und schwieriges, aber immerhin nur rein chemisch bedeutungs-  
volles Problem. Nun existiert aber leider kein einziger Versuch, bei  
dem über die primäre photochemische Reaktion mit Sicherheit irgend  
etwas bekannt ist. Die Energieaufnahme aus dem Licht ist sehr  
wahrscheinlich im wesentlichen durch das Mitschwingen der Elektronen  
der lichtabsorbierenden Molekeln mit bestimmten Perioden des vorüber-  
ziehenden elektromagnetischen Wellenzuges zu erklären. Mit dieser  
Annahme ist es wohl möglich, Vorhersagungen in bezug auf materielle  
Änderungen der schwingenden Molekeln und der in ihrer Nähe be-  
findlichen zu machen; eine Förderung unserer Kenntnisse über den  
eigentlichen Verlauf photochemischer Reaktionen ist jedoch auf diesem  
deduktiven Wege vorläufig nicht zu erhoffen.

In der vorliegenden Monographie soll hauptsächlich auf Grund  
des vorliegenden qualitativen und quantitativen experimentellen  
Materials versucht werden, Einblicke in das Problem der Umwand-  
lung der strahlenden Energie in chemische Formen zu gewinnen.  
Es wird sich dabei zeigen, daß unser tatsächlicher Besitz auf diesem  
Gebiet bis jetzt recht gering ist. Es liegen allerdings eine sehr große  
Anzahl von Beobachtungen über chemische Reaktionen vor, die durch  
das Licht beeinflusst sind. Der größte Teil derselben ist jedoch für  
unsere Zwecke nicht brauchbar. Das liegt im wesentlichen daran,  
daß die meisten photochemischen Experimente mit einem einseitig  
praktischen Zweck angestellt wurden, der häufig darin bestand, in  
möglichst kurzer Zeit durch Licht eine deutlich sichtbare chemische  
Veränderung hervorzurufen, die zur photographischen Bild Darstellung  
verwendet werden konnte. Die Photochemie steht dadurch im Dienst  
der Photographie. Ein anderer Zweck vieler photochemischer Ver-  
suche ist die Darstellung neuer, besonders organischer Verbindungen.  
Hier steht die Photochemie im Dienst der synthetischen und präpara-  
tiven Chemie.

Es ist durch diese Art des photochemischen Arbeitens leicht  
verständlich, daß das eigentlich photochemisch Interessante dabei etwas  
vernachlässigt wurde. So wissen wir nur in den wenigsten Fällen,  
welche Substanz eigentlich das einfallende Licht derartig absorbiert,  
daß die Umwandlung in chemische Energie ermöglicht wird. Schon

diese Tatsache allein genügt, um die Besprechung sehr vieler photochemischer Reaktionen hier nur ganz kurz zu halten. Wir werden uns auf diejenigen Untersuchungen beschränken, welche schon von den Beobachtern in vorwiegend photochemischem Interesse ausgeführt worden sind. Andere werden betrachtet werden, wenn ihr Verlauf derartig einfach und durchsichtig ist, daß aus ihnen allgemeine Schlüsse gezogen werden können.

Von diesem Standpunkt aus muß man daher die wissenschaftliche Photochemie als ein neues, unbekanntes und großes Gebiet unter den chemischen Disziplinen bezeichnen. Daß dieses Gebiet auch fruchtbar sein wird, ist wohl nicht zu bezweifeln. Vorläufig werden die Früchte wohl nur wissenschaftlichen Wert haben<sup>1)</sup>. Es wird allmählich klarer werden, warum das Licht die verschiedenen Reaktionen in den verschiedenen Richtungen beeinflusst, so daß man später imstande sein wird, die Lichtenergie bewußt in einem beabsichtigten Sinn in unseren chemischen Laboratorien und Fabriken arbeiten zu lassen.

So werden wir auch vielleicht der Lösung des größten und wichtigsten photochemischen Problems näher kommen, wie die Aufspeicherung der Energie der Sonnenstrahlung durch den Assimilationsprozeß der grünen Pflanzen vor sich geht. Dieser photochemische Vorgang ist die unerläßliche Vorbedingung des Lebens auf unserer Erde. Von diesen Endzielen der wissenschaftlichen Photochemie sind wir noch sehr weit entfernt und es wird sich vielleicht bei der hier beabsichtigten kritischen Sichtung ergeben, daß der vor uns liegende Weg noch weiter, noch beschwerlicher und vor allen Dingen noch langsamer zu begehen ist, als es manchem auf photochemischem Gebiet arbeitendem Forscher wohl erscheint.

Bei der Behandlung des ganzen Stoffes soll im wesentlichen eine Einteilung<sup>2)</sup> zugrunde gelegt werden, die der schon von Helmholtz gegebenen ähnlich ist. Nach dem vorher Gesagten ist jedoch bei der Einteilung stets die stillschweigende Voraussetzung zu machen, daß sie nur den chemisch nachweisbaren, durch das Licht beeinflussten chemischen Vorgang umfaßt, und daß daher z. B. eine katalytische Lichtreaktion niemals ein einfacher Vorgang ist, sondern als ein Komplex von photochemischen und gewöhnlichen chemischen Re-

---

<sup>1)</sup> Ueber die wenigen vorliegenden Versuche zur Ausbildung einer technischen Photochemie vgl. S. 60.

<sup>2)</sup> Weigert, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 1 (1911).

aktionen zu betrachten ist. Auch die Lichtreaktionen, die den chemischen Kräften entgegen laufen, können komplex sein, z. B. die Kohlen säureassimilation; jedoch finden sich unter den arbeitspeichernden Vorgängen auch sehr einfache Vorgänge, wie z. B. die direkt durch das Licht verursachte Dissoziation der Kohlensäure.

Die vorher erwähnte Unterteilung der energetischen Systematik der photochemischen Reaktion ist vorteilhaft auf folgendem Wege vorzunehmen. Die Gründe für diese Einteilung sollen mit einer Reihe praktischer Beispiele im folgenden besprochen werden.

I. Arbeitspeichernde photochemische Reaktionen. Das durch das Licht entstandene chemische Endsystem enthält einen größeren Energieinhalt als das lichtempfindliche Ausgangssystem.

a) Die photochemische Reaktion ist einfach. Die Rückverwandlung im Dunkeln erfolgt auf demselben Wege wie die Lichtreaktion.

b) Die beobachtete photochemische Reaktion setzt sich komplex aus mehreren photochemischen und rein chemischen Reaktionen zusammen. Die Rückverwandlung im Dunkeln erfolgt auf einem anderen Wege als die Lichtreaktion.

II. Arbeitsleistende photochemische Reaktionen. Das durch das Licht entstandene Endsystem enthält einen kleineren Energieinhalt als das lichtempfindliche Ausgangssystem. Der Vorgang verläuft im Sinn der chemischen Kräfte und geht im Dunkeln nicht zurück. (Immer komplex!)

a) Der Reaktionsmechanismus besteht aus einer Reihe von photochemischen und von rein chemisch damit gekoppelten Folgereaktionen<sup>1)</sup>.

b) In der eigentlichen primären photochemischen Reaktion entsteht eine Substanz, welche die rein chemische Reaktion, in der das beobachtete Endprodukt entsteht, physikalisch oder katalytisch beschleunigt. (Katalytische Lichtreaktionen.)

1. Der photochemisch gebildete Katalysator verschwindet selbst in der katalysierten Reaktion.

2. Der photochemische Katalysator bleibt chemisch unverändert.

Es wird in manchen Fällen noch nicht möglich sein, irgendeine photochemische Reaktion so genau in ihrem Mechanismus zu erkennen, um sie an ihrem richtigen Platz zu betrachten; außerdem werden sich Beispiele finden, welche so kompliziert sind, daß die charakteristischen Erscheinungen mehrerer Klassen auf sie anwendbar sind. Auch wer-

---

<sup>1)</sup> Hierfür gilt das von Ostwald angegebene mechanische Beispiel.

den bei später wieder aufgenommenener Untersuchung möglicherweise frühere Irrtümer aufgeklärt werden, welche einen Platzwechsel in der Einteilung bedingen. Dies kann jedoch kaum die Berechtigung irgendeiner Systematik, welche immer provisorisch ist und im wesentlichen didaktischen Wert hat, verbieten. Unsere Kenntnisse über den Energieverlauf besonders bei organischen Reaktionen sind in den meisten Fällen außerordentlich gering, da wir über die Gleichgewichtsverhältnisse, die den Ablauf der Reaktionen beherrschen, noch fast nichts aussagen können. So können wir von vornherein nicht wissen, ob eine chemische Reaktion, die durch das Licht verursacht worden ist, in die Klasse I oder II gehört. Derartige Nachteile haben jedoch in gleicher Weise alle Einteilungsprinzipien. Im folgenden sollen einige photochemische Reaktionen von diesen Gesichtspunkten aus behandelt werden. Dabei wird es vorkommen, daß chemisch scheinbar eng zusammengehörige Vorgänge, wie z. B. die organischen Polymerisationen, an verschiedenen Stellen zu besprechen sind. Das gleiche findet in bezug auf die photographisch wichtigen Prozesse statt. Durch diese Art der Darstellung unterscheidet sich die vorliegende Monographie von den bisher meistens durchgeführten chemischen Systematisierungen<sup>1)</sup>.

## II.

### Arbeitspeichernde photochemische Reaktionen.

Es ist ein charakteristisches Kennzeichen für die arbeitspeichernden photochemischen Reaktionen, daß das System im Dunkeln wieder in den Anfangszustand zurückkehren kann. Man spricht daher auch von umkehrbaren photochemischen Prozessen. Unter einem wahren umkehrbaren photochemischen Vorgang soll eine Reaktion verstanden werden, die im Dunkeln vollständig reversibel ist. Dieser Prozeß kann bei Vermeidung störender nichtphotochemischer Folgereaktionen beliebig oft wiederholt werden. Durch diese Eigenschaft unterscheiden sich die hier zu besprechenden wahren umkehrbaren Prozesse von einer Reihe von Vorgängen, welche äußerlich reversibel erscheinen, bei denen aber tatsächlich während einer mehrfach wiederholten photochemischen Umwandlung eine Abnahme der Gesamtenergie stattfindet, so daß nach einer begrenzten Zeit ein definitiver Endzustand erreicht ist, bei welchem die Lichtwirkung aufhört. Besonders

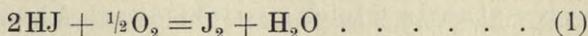
---

<sup>1)</sup> Damit auch chemisch zusammengehörige Vorgänge leicht aufgefunden werden können, ist ein Stichwörterverzeichnis angefügt.

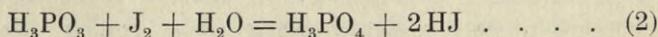
Luther<sup>1)</sup> und seine Schüler haben auf diesen charakteristischen Unterschied hingewiesen.

Ein wahrer umkehrbarer Vorgang ist z. B. die Ozonisierung des Sauerstoffs durch ultraviolette Bestrahlung. Wenn man in einem abgeschlossenen Gefäß einen Teil des Sauerstoffs in Ozon übergeführt hat, so verwandelt sich im Dunkeln das Ozon von selbst wieder in Sauerstoff, und der anfängliche Zustand ist quantitativ wieder erreicht. Diese Veränderungen lassen sich beliebig oft wiederholen und im Prinzip liegt in diesem einfachen Vorgang schon die Möglichkeit vor, auf photochemischem Wege Lichtenergie in einer periodisch arbeitenden Maschine in mechanische Arbeit überzuführen. Die Volumverkleinerung bei der Ozonisierung und die Volumvergrößerung bei der Desozonisierung läßt sich durch einen beweglichen Stempel nach außen nutzbringend übertragen. Ueber die Hindernisse, die sich praktisch einer solchen Verwendung der Lichtenergie entgegenstellen, soll später Näheres gesagt werden, aber theoretisch ist jeder wahre umkehrbare photochemische Vorgang zu einer ähnlichen Vorrichtung verwertbar.

Ein Fall einer scheinbar umkehrbaren photochemischen Reaktion wurde von Luther und Plotnikow<sup>2)</sup> untersucht. Der Vorgang verhielt sich in seinem ganzen quantitativen Verlauf innerhalb gewisser Grenzen ähnlich wie eine wahre umkehrbare photochemische Reaktion. Es verlaufen hier immer mindestens zwei Reaktionen nebeneinander: eine photochemische und eine rein chemische. In der letzten verschwindet das in der ersten entstandene Produkt wieder. In dem untersuchten Fall bewirkte die im Dunkeln sehr langsam, im Licht schnell verlaufende Oxydation der wäßrigen Jodwasserstoffsäure durch Luftsauerstoff eine Vergrößerung der Jodkonzentration,



während gleichzeitig beigemengte phosphorige Säure das Jod wieder zu Jodion zu reduzieren vermag.



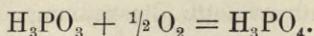
Bei genügend intensivem Licht färbt sich also die Lösung braun und im Dunkeln verschwindet die Farbe wieder. Bei öfterer Wiederholung dieses Prozesses wird allmählich der ganze vorhandene Sauerstoff oder die zugesetzte phosphorige Säure aufgebraucht und die

---

<sup>1)</sup> Luther und Weigert, Z. f. phys. Chem. **51**, 298, Anm. 2 (1905); Luther und Plotnikow, **61**, 513 (1908).

<sup>2)</sup> Luther und Plotnikow, l. c.

beschriebene Erscheinung hört auf. Die ganze Energie, die bei dieser Reaktion zu gewinnen ist, entstammt der Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure

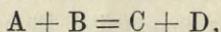


Die zugefügte Jodwasserstoffsäure wirkt also nur als ein photochemischer Katalysator. Eine merkliche Energieaufspeicherung aus dem Licht, wie bei der Ozonreaktion, findet nicht statt. Von diesem Gesichtspunkt lassen sich eine große Anzahl umkehrbarer Lichtwirkungen, wie sie z. B. von Liesegang <sup>1)</sup> zusammengestellt wurden, als scheinbare deuten.

Die Feststellung der Energieverhältnisse ist daher zur sinnge-  
mäßigen Behandlung photochemischer Reaktionen von Bedeutung. Dies kann unter Benutzung der thermodynamischen Beziehungen zwischen den Ausgangssystemen und den photochemischen Umwandlungsprodukten oder, falls die Affinität der Reaktion unbekannt ist, angenähert mit Hilfe der thermochemischen Daten geschehen. Falls die nötigen Werte auch hierfür nicht vorhanden sind, oder bei organischen Reaktionen, wo die Umwandlungswärmen häufig sehr gering sind, kann man auch den experimentellen Nachweis, daß die Reaktion im Dunkeln vollkommen reversibel ist, als Kriterium für das Vorliegen eines arbeitspeichernden photochemischen Vorgangs benutzen.

### Der stationäre Zustand.

Bei den anorganischen Reaktionen ist die Feststellung der Energieverhältnisse häufig leicht, und nach den vorliegenden experimentellen Erfahrungen läßt sich fast ganz allgemein sagen, daß jedes stabile Gleichgewicht durch Absorption von Strahlung verschoben werden kann, also die verschiedensten arbeitspeichernden photochemischen Prozesse möglich sind. Die Frage nach der Art dieser Verschiebung, ob dieselbe chemisch nachweisbar ist oder nicht, ob die Verschiebung einen großen oder einen kleinen Betrag annehmen kann, ist natürlich von Fall zu Fall zu entscheiden und wird zu interessanten und häufig gänzlich unerwarteten Resultaten führen. Wenn wir eine stöchiometrische Gleichung der Form haben:



deren Gleichgewichtsverhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur fast stets mehr zugunsten der einen Seite, z. B. A und B, liegen, so ist

<sup>1)</sup> Liesegang, Arch. f. wiss. Phot. 2, 111 (1900).

eine Gleichgewichtsverschiebung im wesentlichen nur dann leicht zu konstatieren, wenn sie zugunsten der rechten Seite verläuft. Der Grad dieser Verschiebung wird nun abhängen von der Bildungsenergie der Reaktionsteilnehmer  $A + B$  und von der Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von  $C$  und  $D$ . Je größer beide Faktoren sind, um so kleiner ist die Gleichgewichtsverschiebung durch eine bestimmte Menge photochemisch absorbiertes Lichtenergie; je kleiner sie sind, um so größer ist die Verschiebung.

Bei einer derartigen photochemischen Gleichgewichtsverschiebung beobachtet man nun eine mit dem Einsetzen der Belichtung beginnende Mengenänderung der verschiedenen Reaktionsteilnehmer; man mißt also in dem obigen Beispiel eine Reaktionsgeschwindigkeit von links nach rechts, welche allmählich mit dem Verschwinden von  $A$  und  $B$  und mit dem Zunehmen von  $C$  und  $D$  kleiner und am Ende bei konstant bleibender Belichtung Null wird, so daß ein Dauerzustand der Mengen und Konzentrationen erreicht wird, welcher häufig als „photochemisches Gleichgewicht“ bezeichnet wird. Dieser stationäre Zustand unterscheidet sich aber von dem eigentlichen chemischen Gleichgewichtszustand, in dem sich das untersuchte System vor Beginn der Belichtung befand, wesentlich. Während nämlich dieser zur Folge haben würde, daß das System bei Abschluß von der Außenwelt durch vollständig undurchlässige Wände (auch für Wärme und Strahlung) für alle Zeiten unverändert bleibt, würde ein Abschließen nach Erreichung eines photochemischen Gleichgewichts zur Folge haben, daß sich allmählich der anfängliche Dunkelzustand wieder einstellt. Der photochemische Dauerzustand ist also nur unter andauerndem Einstrahlen von Lichtenergie, welche dabei vollständig in Wärme umgewandelt wird, aufrechtzuerhalten<sup>1)</sup>. (Bevor er erreicht ist, findet die Umwandlung in Wärme und chemische Energie statt.)

---

<sup>1)</sup> Von Coehn (Eders Jahrbuch 1910, 129) wurde vor kurzem der Nachweis versucht, daß rein chemische, thermodynamische und photochemische Gleichgewichte in gleicher Weise als stationäre Zustände aufzufassen sind. Er sagt: „Ist die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher ein Wärmegleichgewicht einer Aenderung der Temperatur folgt, sehr groß, so bedarf es zur Aufrechterhaltung des bei höherer Temperatur eingetretenen Zustandes andauernder Wärmezufuhr, wir haben einen stationären Zustand.“ Diese Definition ist nur richtig unter mangelhaften experimentellen Bedingungen des Wärmeschutzes. In diesem Fall ist allerdings eine andauernde Wärmezufuhr notwendig, jedoch nur zur Erhaltung der Temperatur und zum Ausgleich des Wärmeverlustes an die Umgebung. Bei idealer Wärmeisolierung, also dauernd konstanter Temperatur, bleibt ein Wärmegleichgewicht auch dauernd unverändert, wir hätten sonst einen Widerspruch mit der Thermodynamik.

Ein gewöhnliches chemisches Gleichgewicht stellt sich durch das Gleichwerden der Geschwindigkeit einer Reaktion (1) mit der Geschwindigkeit der Gegenreaktion (2) ein, die ihr chemisch und energetisch gleich und entgegengesetzt ist:

$$(1) S_1 = S_2 - Q; \quad (2) S_2 = S_1 + Q.$$

$S_1$  und  $S_2$  bedeuten die chemischen Systeme auf der linken und rechten Seite der stöchiometrischen Gleichung und  $Q$  die Reaktionswärme. Der stationäre Zustand dagegen stellt sich durch das Gleichwerden der Geschwindigkeit einer Lichtreaktion (1)' mit der Geschwindigkeit einer Gegenreaktion (2)' ein, die ihr chemisch entgegengesetzt, energetisch aber nur äquivalent ist.

$$(1)' S_1' + L = S_2' - U; \quad (2)' S_2' = S_1' + Q'.$$

Hier bedeutet  $L$  die chemisch vernutzte Menge Lichtenergie und  $U$  die Veränderung der inneren Energie des Systems bei der chemischen Umwandlung.  $Q'$  ist wieder die Wärmetönung.

Hieraus folgt direkt das verschiedene Verhalten in dem abgeschlossenen Raum, da sich wohl Licht durch Absorption vollständig in Wärme umwandeln läßt

$$L + U = Q',$$

der umgekehrte Prozeß, die Umwandlung von Wärme in Licht

$$Q' - U = L$$

aber in den allermeisten Fällen nicht, oder bei denjenigen photochemischen Vorgängen, welche unter Lumineszenz zurückgehen, praktisch unvollständig stattfindet. Aus diesem Grunde wird die Strahlung aus dem besprochenen abgeschlossenen Raum sehr schnell verschwinden, und die Gleichgewichtsbedingungen für den Dunkelzustand werden erreicht.

Ein gewöhnliches chemisches Gleichgewicht bleibt bei Zusatz von Katalysatoren in geringer Menge ungeändert, dagegen folgt aus der Tatsache, daß der stationäre Zustand durch die Konkurrenz zweier verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten gegeben ist, daß er durch Katalysatoren verändert werden kann. Die Richtung, nach welcher diese Veränderung stattfindet, ergibt sich bei Betrachtung der Teilreaktionen (1)' und (2)' unter Berücksichtigung der Tatsache, daß ein Katalysator nur als Reaktionsbeschleuniger aufzufassen ist.

Der rein chemische Vorgang (2)' möge beschleunigt werden, dann tritt bei gleicher Lichtintensität eine geringere photochemische

Verschiebung des Gleichgewichtes ein, als ohne Katalysator. Auf die Teilreaktion (1)' kann dagegen ein zugesetzter Stoff nur einen optischen Effekt haben, denn es ist nachgewiesen<sup>1)</sup> worden, daß bei einer arbeitspeichernden photochemischen Reaktion die chemisch vernutzte Menge Lichtenergie (L) lediglich proportional der gesamten absorbierten Lichtenergie ist. Diese ist also am größten, wenn das absorbierende lichtempfindliche System  $S_1'$  allein ohne gleichzeitig absorbierenden Zusatz zugegen ist. Die Geschwindigkeit des Vorgangs (1)' ist nun der absorbierten Lichtmenge symbar, bleibt also dieselbe, wie ohne Zusatz, wenn dieser das chemisch wirksame Strahlengebiet nicht optisch absorbiert, in allen anderen Fällen wird sie kleiner werden.

Der Effekt eines zugesetzten beliebigen Stoffes, der sich nicht an der Reaktion beteiligt, auf die Veränderung des Dunkelgleichgewichts durch Licht ist demnach derselbe wie bei Zusatz eines Katalysators für den Teilvorgang (2)': eine Verkleinerung dieser Verschiebung, so daß man die Regel aussprechen kann, daß die Aufspeicherung von Lichtenergie auf photochemischen Wege bei konstanter Lichtintensität in keiner Weise durch irgendwelche Zusätze gesteigert werden kann.

In denjenigen Fällen, wo durch die Gegenwart eines äußerlich scheinbar nicht an der Reaktion beteiligten Stoffes dieses dennoch geschieht, wie es z. B. beim Chlorophyll der Fall ist, ist dieser Stoff in Wahrheit ein wesentlicher Teilnehmer der eigentlichen photochemischen Reaktion und sein Verschwinden und Neuerzeugen entzieht sich unserer Beobachtung. Chlorophyll ist daher nicht als Katalysator zu betrachten.

### Reaktionsgeschwindigkeit.

Neben der Kenntnis der Verschiebung eines Dunkelgleichgewichts durch Licht ist die Geschwindigkeit von Interesse, mit der der stationäre Zustand erreicht wird. Wie schon vorher angeführt, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit von ihrem größten Wert bis zu Null ab. Dieser Verlauf ist teilweise durch die gleichzeitig sich abspielende Gegenreaktion bedingt, und es ist daher von Wichtigkeit, den Verlauf der reinen Lichtreaktion für sich zu verfolgen. Die dabei auftretenden quantitativen Verhältnisse beeinflussen in erster Linie den ganzen beobachteten Prozeß.

Es liegen nur wenig Beobachtungen über die Kinetik des dem

<sup>1)</sup> Weigert, Z. f. phys. Chem. **63**, 458 (1908).

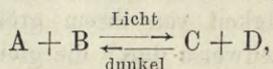
Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichts.

stationären Zustand zustrebenden Vorgangs vor. Um über diese Fragen Klarheit zu gewinnen, muß man die Gegenreaktion in ihrer quantitativen Abhängigkeit von Konzentrationen, Temperatur und Licht entweder genau kennen oder die experimentellen Verhältnisse so wählen, daß sie in ihrem Betrag gegen die eigentliche arbeitspeichernde Lichtreaktion zu vernachlässigen ist. Bei der Photopolymerisation des Anthrazens zum Dianthrazen konnte nun nachgewiesen werden, daß die Geschwindigkeit eines arbeitspeichernden photochemischen Prozesses am einfachsten dargestellt wird, wenn man nicht wie gewöhnlich die direkt beobachteten Mengenänderungen mit der eingestrahelten Lichtmenge in Beziehung bringt, sondern den häufig leicht zu berechnenden Gewinn an freier Energie. (Es ist dies ein Verfahren, welches vielleicht bei allen Umwandlungen anderer Energiearten in chemische von Vorteil ist.) Dabei wurde gefunden, daß die pro Zeiteinheit gespeicherte Energie  $dE$  einfach proportional der pro Zeiteinheit vom lichtempfindlichen System absorbierten Lichtenergie  $dL$  ist

$$dE = k dL.$$

Wenn man den Proportionalitätsfaktor  $k$  für die verschiedensten lichtempfindlichen Substanzen und Gemische kennen würde, so würde die weitere Untersuchung der damit kombinierten chemischen Prozesse nur auf die bekannten Bestimmungsmethoden chemischer Gleichgewichte und Geschwindigkeiten zurückgeführt sein. Die Kenntnis dieser physikalisch noch nicht sicher gedeuteten Größe wird die quantitative Behandlung photochemischer Probleme in ähnlicher Weise leiten, wie das Faradaysche Gesetz die elektrochemischen. Sie ist für zwei photochemische Reaktionen annähernd bestimmt, und zwar beträgt sie für die Kohlensäureassimilation ca. 1 und für die Polymerisation des Anthrazens ca. 0,045. (Näheres über die Ausführung dieser Messungen siehe Anhang S. 98.)

In einigen Fällen, wo das Dunkelgleichgewicht sehr weit zugunsten der linken Seite der schematischen Reaktionsgleichung liegt



wird eine analytisch nachweisbare Konzentration von  $C$  und  $D$  erst nach Aufspeicherung einer beträchtlichen Menge Lichtenergie erreicht, so daß man sich im Gebiet der bequem meßbaren Konzentrationen schon sehr weit vom Gleichgewicht entfernt befindet<sup>1)</sup>. Dann ist

<sup>1)</sup> Um sich einen Begriff von der Größenordnung der in Betracht kommenden Faktoren bei einer arbeitspeichernden photochemischen Reaktion zu machen,

in roher Annäherung die Mengenänderung in dem Reaktionsgemisch der aufgespeicherten Energie proportional und der direkt beobachtete Fortschritt der Reaktion ist der absorbierten Lichtmenge annähernd proportional. Die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer haben nur einen geringen Einfluß, und nur die auffallende und absorbierte Lichtmenge bedingen das Tempo des Vorgangs.

Dieser auch meistens beobachtete Verlauf eines arbeitspeichernden photochemischen Prozesses tritt nach den obigen Ueberlegungen natürlich nur in einem beschränkten Bereich ein. Die unabhängig im Licht und im Dunkeln stattfindende Gegenreaktion von rechts nach links übt einen Gegendruck gegen die Arbeitspeicherung im Licht aus, und daher wird bei Beginn der Lichtwirkung eine relativ größere chemische Veränderung stattfinden, als bei großer Anhäufung der Reaktionsprodukte C und D. (Theoretisch folgt aus der Gleichung  $dE = k dL$ , daß die Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit durch die Lichtreaktion im ersten Moment der Bestrahlung, wenn das System sich im thermodynamischen Dunkelgleichgewicht befindet, unendlich groß sein muß<sup>1)</sup>). Man kann demnach die chemische Reaktion von A und B beschleunigen, wenn man C und D schnell aus dem Reaktionsgemisch entfernt, so daß sie immer nur in sehr geringer Konzentration zugegen sind. Dies kann durch Auskristallisieren aus einer Lösung oder durch chemische Reaktion der Reaktionsprodukte mit anderen gleichzeitig vorhandenen Stoffen geschehen. Beide Methoden können aber nur dann in Betracht kommen, wenn der Zweck des arbeitspeichernden photochemischen Vorgangs nur ein chemisch präparativer und nicht der ist, die Energie der Strahlung wirklich in chemischer Form nutzbar zu machen, denn im ersten

---

sei folgende Rechnung durchgeführt. Für die photochemische Zersetzung von flüssigem Wasser in gasförmigen Wasserstoff und Sauerstoff, deren Gleichgewichtsdruck bei 17° nur 3,4 und  $1,7 \cdot 10^{-25}$  Atmosphären beträgt (Nernst, Theor. Chemie, 5. Aufl., S. 726), wären bis zur Abscheidung des ersten Kubikmillimeters Gas von Atmosphärendruck 1,62 Cal. der eingestrahnten Lichtenergie in Form von chemischer Energie aufzuspeichern. Bei künstlichen elektrischen Lichtquellen, welche für diese im äußersten Ultraviolett stattfindende Reaktion allein in Betracht kommen, werden von der aufgewandten elektrischen Energie nicht mehr als 0,1 Proz. chemisch aus der Strahlung aufgespeichert. Wenn die erste Gasblase aus einem Kubikmillimeter Wasser entwickelt werden soll, der auf einer Oberfläche von einem Quadratmillimeter bestrahlt wird, so würde sie bei Verwendung einer Bogenlampe von 50 Volt und 10 Ampere, die in einer Entfernung von 5 cm aufgestellt ist, erst nach ca. 2 Minuten erscheinen.

<sup>1)</sup> Weigert, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 42, 859 (1909).

Fall würde ein Teil davon in Form von Präzipitationswärme, im zweiten Fall als Bildungswärme der chemischen Verbindung verloren gehen. So ist es möglich, daß ein seiner Natur nach arbeitspeichernder photochemischer Vorgang durch derartige Maßnahmen allerdings stark beschleunigt wird, aber dabei in einen arbeitsleistenden Prozeß übergeht. Diese Auffassung bildet die Erklärung für eine Reihe der weiter unten zu besprechenden Erscheinungen bei derartigen chemisch gekoppelten Vorgängen, z. B. daß sie im allgemeinen viel schneller und bei weniger hellem Licht stattfinden, als diejenigen, bei denen Arbeit aufgespeichert wird.

Die einfache Beziehung  $dE = kdL$ , welche innerhalb eines ziemlich großen Temperaturintervalls gültig ist, gibt auch die Erklärung für die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Es wurde besonders von Goldberg<sup>1)</sup> auf die auffallende Tatsache hingewiesen, daß der Temperaturkoeffizient einer photochemischen Reaktion meistens ein anderer und zwar viel kleiner ist, als derjenige gewöhnlicher chemischer Reaktionen. Da nämlich die arbeitspeichernden photochemischen Vorgänge in einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts durch einen auch bei verschiedenen Temperaturen konstanten Energiestrom  $\frac{dL}{dt}$  bestehen (da die Lichtabsorption nur wenig mit der Temperatur variiert), so kommt für die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit im Licht lediglich die Veränderung des chemischen Gleichgewichts mit der Temperatur in Betracht, welche nach bekannten thermodynamischen Formeln zu berechnen und nicht sehr beträchtlich ist.

### Anorganische Beispiele.

Aus der Auffassung des „photochemischen Gleichgewichts“ als stationären Zustands folgt, daß, wenn die Bildungsenergie der lichtempfindlichen Bestandteile groß, die Geschwindigkeit der Gegenreaktion aber klein ist, auch mit einer geringen Menge Lichtenergie eine relativ große Verschiebung des Gleichgewichts verursacht werden kann. Ein solches Beispiel liegt in der von Chapman, Chadwick und Ramsbottom<sup>2)</sup> untersuchten Dissoziation des Kohlendioxyds durch ultraviolette Strahlen vor. Das trockene Gas konnte, besonders bei

<sup>1)</sup> Goldberg, Z. f. phys. Chem. 1 (1902).

<sup>2)</sup> Chapman, Chadwick und Ramsbottom, Journ. Chem. Soc. 91, 942 (1907).

vermindertem Druck, fast bis zur Hälfte in Kohlenoxyd und Sauerstoff gespalten werden, weil nach Dixon<sup>1)</sup> die Gegenreaktion in absoluter Trockenheit nicht mit merklicher Geschwindigkeit stattfindet. Der Sauerstoff geht dabei teilweise in Ozon über. Wenn feuchtes Kohlendioxyd dagegen der Bestrahlung ausgesetzt wurde, so konnte überhaupt keine Dissoziation nachgewiesen werden, weil unter diesen Bedingungen die Gegenreaktion schnell verläuft. Aus demselben Grunde konnte die direkte Wasserzersetzung durch ultraviolettes Licht nach Coehn<sup>2)</sup> bis jetzt nur in sehr geringem Masse beobachtet werden, weil die Wiedervereinigung des feuchten Knallgases offenbar im Licht ein schnell verlaufender Vorgang ist. Es bildet sich außerdem nach Thiele<sup>3)</sup> und Kernbaum<sup>4)</sup> in geringer Menge Wasserstoff-superoxyd.

Die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Sauerstoff und Ozon durch ultraviolettes Licht wurde schon erwähnt. Sie wurde von Nernst<sup>5)</sup> zuerst vermutet und von Regener<sup>6)</sup> quantitativ studiert<sup>7)</sup>. Offenbar wirken bei dieser Reaktion die nicht sehr große Zerfallswärme und die relative Beständigkeit des Ozons bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so daß durch ultraviolette Strahlen eine ziemlich beträchtliche Ozonausbeute erhalten werden kann. Von Regener<sup>6)</sup> wurde auch die Zersetzung des Ammoniaks, des Stickoxydes und des Stickoxyduls im ultravioletten Funkenlicht qualitativ studiert und sehr deutlich gefunden. Der hierbei entstehende sehr reaktionsträge Stickstoff ermöglicht eine weitgehende Spaltung.

Von Coehn<sup>8)</sup> wurde die Zersetzung des Schwefelsäureanhydrids in schweflige Säure und Sauerstoff durch Benutzung einer sehr intensiven ultravioletten Lichtquelle gezeigt und quantitativ verfolgt, und später gelang ihm die Spaltung der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure in Wasserstoff und Chlor<sup>9)</sup>, für die schon Thiele<sup>10)</sup> Andeutungen gefunden hatte. Gerade diese Reaktion ließ einen sehr geringen Be-

<sup>1)</sup> Dixon, Ber. **38**, 2426 (1905).

<sup>2)</sup> Coehn, Ber. **43**, 883 (1910).

<sup>3)</sup> Thiele, Ber. **40**, 4914 (1907).

<sup>4)</sup> Kernbaum, Compt. rend. **149**, 273 (1909).

<sup>5)</sup> Nernst, Erste Jahresversammlung der Deutschen elektrochemischen Ges. **1894**, 38.

<sup>6)</sup> Regener, Berl. Akad. Ber. **1904**, 1228.

<sup>7)</sup> Fischer und Braehmer, Ber. **39**, 958 (1906).

<sup>8)</sup> Coehn, Z. f. Elektrochem. **13**, 549 (1901).

<sup>9)</sup> Coehn, Ber. **42**, 3183 (1909).

<sup>10)</sup> Thiele, l. c.

trag voraussehen, weil die Wiedervereinigung der Komponenten besonders im Licht äußerst schnell geschieht. Hier finden wir, wie so häufig bei photochemischen Vorgängen, daß mehrere Reaktionen gleichzeitig lichtempfindlich sind. Dadurch werden die Verhältnisse zur experimentellen Behandlung außerordentlich verwickelt, und im Falle der Salzsäurespaltung liegen sie besonders unglücklich, weil das entstehende Chlor auch in geringer Konzentration so gut wie alles ultraviolette Licht verschluckt. Einen analogen Spaltungsversuch stellte Coehn<sup>1)</sup> mit dem Kohlenoxychlorid an, für welches die Verhältnisse insofern etwas günstiger liegen, als die Bildungswärme des Phosgens aus den Komponenten bedeutend geringer ist als die der Salzsäure, so daß eine erheblichere Zersetzung konstatiert werden konnte.

Dies sind im wesentlichen die bis jetzt untersuchten anorganischen photochemischen Gasreaktionen, die unter Speicherung von Arbeit verlaufen, ihre Anzahl ließe sich beliebig vergrößern. So zersetzen sich im ultravioletten Licht sehr wahrscheinlich die Wasserstoffverbindungen der anderen Elemente der Schwefel- und Stickstoffgruppe, die leichtflüchtigen und gasförmigen Chloride, wie Sulfurylchlorid, wobei wahrscheinlich ähnliche Komplikationen auftreten werden, wie bei der Untersuchung der Salzsäure und des Phosgens. Bei der Bestrahlung der gasförmigen Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen treten weitgehende Zersetzungen ein, die vielfach schon von Berthelot studiert worden sind. Da sich hierbei hochmolekulare Verbindungen bilden, sind die Verhältnisse vorläufig noch nicht einfach zu deuten.

Eine Klasse von photochemischen Gasreaktionen sei jedoch noch erwähnt: die Ionisation der Gase durch ultraviolettes Licht. Hier werden durch die Bestrahlung sogar die Gleichgewichtsverhältnisse im Atom und der einfachen Gasmolekel gestört, es entstehen Gasionen: die Gase werden in einen elektrisch leitenden Zustand versetzt.

Die Wiedervereinigung der Ionen ist nach rein chemischen Gesetzen zu behandeln<sup>2)</sup>, und auch in quantitativer Beziehung findet man viele Analogien mit rein chemischen Vorgängen<sup>3)</sup>.

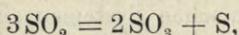
Neben den bis jetzt erwähnten anorganischen umkehrbaren Lichtreaktionen im homogen gasförmigen System, die wegen ihrer Einfachheit für die Theorie der photochemischen Erscheinungen besonders wichtig sind, sind auch umkehrbare Lichtreaktionen im heterogenen

<sup>1)</sup> Coehn, Ber. 43, 130 (1909).

<sup>2)</sup> Nernst, Theoret. Chem., 5. Aufl., 395.

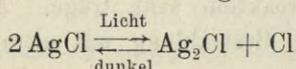
<sup>3)</sup> Weigert, Ber. 42, 859 (1909).

System bekannt. Zu diesen gehört die von Morren<sup>1)</sup> aufgefundene Zersetzung des Schwefeldioxyds,



bei der sich der Schwefel in fester Form abscheidet. Sie verläuft von links nach rechts unter Aufnahme von 5600 cal.; es findet also sehr wahrscheinlich eine Gleichgewichtsverschiebung statt, obgleich der exakte Nachweis durch Untersuchung der Gegenreaktion im Dunkeln noch nicht geliefert worden ist.

Eine der interessantesten umkehrbaren photochemischen Reaktionen ist die Zersetzung der Silberhalogenide in halogenärmere Verbindungen und freies Halogen. Der Zerfall des Chlorsilbers in Silber-subchlorid und Chlor nach der Gleichung



wurde von Luther<sup>2)</sup> eingehend quantitativ untersucht. Es wurde sowohl festgestellt, daß im Dunkeln die Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links verläuft, als auch, daß zu jeder Lichtstärke eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration des Chlors gehört. Für die Behandlung des Chlorsilbergleichgewichts im Licht ist übrigens die Beobachtung von Baker<sup>3)</sup> von Interesse, daß absolut trockenes AgCl im Vakuum sich auch bei intensiver Sonnenbestrahlung nicht schwärzt.

Diese und die analogen Reaktionen mit Brom und Jod sind für die ganze Praxis der Photographie mit Silbersalzen, sowohl für den Negativprozeß als für den Positivprozeß von großer Bedeutung. Nach Ansicht einer Reihe von Forschern, welche annehmen, daß das latente entwickelbare Bild auf der photographischen Platte aus metallischem Silber besteht, müßte eine Spaltung des Halogensilbers bis zum freien Silber durch das Licht stattfinden. Es wäre dies natürlich ebenfalls eine umkehrbare Reaktion, da ja durch die Einwirkung von Halogen auf metallisches Silber im Dunkeln Halogensilber entsteht. Durch einen einfachen Versuch, den Luther angegeben hat<sup>4)</sup>, scheint diese Annahme jedoch als unrichtig erwiesen zu sein, da sowohl Chlorsilber als auch Silber, nebeneinander in einem geschlossenen Gefäß belichtet, in Silbersubchlorid übergehen. Die Silberphase ist demnach nicht bei Gegenwart von Chlorsilber und Chlor stabil. Ueber die Substanz des

<sup>1)</sup> Morren, Ann. chim. phys. [4] **21**, 323 [1870].

<sup>2)</sup> Luther, Z. f. phys. Chem. **30**, 628 (1899).

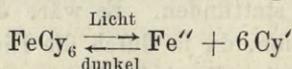
<sup>3)</sup> Baker, Chem. Soc. 728 (1892).

<sup>4)</sup> Zitiert nach Weisz, Z. f. phys. Chem. **54**, 311 (1906).

latentem Bilde soll später bei der Betrachtung der photochemischen Reaktionen mit Nachwirkung noch Näheres mitgeteilt werden.

In flüssigen anorganischen Systemen sind bis jetzt erst wenige sicher als umkehrbar erwiesene Reaktionen bekannt. Die vorher bei den Gasen besprochenen Reaktionen werden natürlich auch stattfinden, wenn diese in den flüssigen Zustand übergeführt sind. Aus Gründen, welche sich aus dem vorher Ausgeführten ergeben, werden sogar bei den verflüssigten Gasen sehr wahrscheinlich viel stärkere photochemische Wirkungen zu erwarten sein als im Gaszustand, denn erstens ist die Absorption des Lichtes, mit der die chemische Wirkung Hand in Hand geht, in diesen kondensierten Systemen sehr viel stärker, und zweitens verläuft bei den tiefen Temperaturen der flüssigen Gase die rein chemische Gegenreaktion sehr träge. Auch beim flüssigen Wasser wurde bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht  $H_2O_2$ -Bildung festgestellt.

Die Frage, ob elektrolytische Dissoziationsgleichgewichte durch Licht merklich verschoben werden, ist nach dem vorhergesagten mit ziemlicher Sicherheit zu verneinen. Es ist auch noch kein solcher Fall einer reversiblen Leitfähigkeitsveränderung im Licht aufgefunden worden. Der Grund hierfür liegt offenbar in der praktisch unendlich großen Geschwindigkeit der Ionenreaktionen. Auch der Versuch von Haber<sup>1)</sup>, diese vermutete Verschiebung durch chemische, damit gekoppelte Folgereaktionen festzustellen, scheint nicht beweisend zu sein. Er belichtete Lösungen von Kaliumferrocyanid bei Gegenwart von Sauerstoff und konnte dann eine Bildung von Ferrihydroxyd beobachten, die im Dunkeln nicht eintrat. Diese Erscheinung sieht er für eine Folge der Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts des komplexen Ferrocyanions im Sinne der Gleichung



an. Dadurch wird die Konzentration der Ferroions so weit erhöht, daß es mit Sauerstoff reagieren kann. Wie sich später (S. 72) zeigen wird, hat dieser Vorgang wahrscheinlich eine andere Ursache.

Die sog. photoelektrischen Ströme, die durch Potentialveränderungen an belichteten, in Elektrolyte tauchenden Elektroden hervorgerufen werden, gehören wahrscheinlich nicht zu den einfachen umkehrbaren photochemischen Prozessen, obgleich dies äußerlich den Anschein hat, da durch die Belichtung scheinbar elektrische Energie

<sup>1)</sup> F. Haber, Z. f. Elektrochem. 11, 846 [1905].

gewonnen wird. Hierauf machten schon Luther und Weigert<sup>1)</sup> aufmerksam. Die Tatsache, daß es möglich ist, die photoelektrischen Ströme durch optische Sensibilisatoren sehr bedeutend zu verstärken, stimmt nicht mit den charakteristischen Eigenschaften der arbeitsspeichernden Reaktion überein. Näheres soll bei der Besprechung der Sensibilisatoren mitgeteilt werden.

Die von Hertz<sup>2)</sup> 1887 und Hallwachs<sup>3)</sup> entdeckten photoelektrischen Effekte, die sich in dem Verlust der Ladungen negativ geladener Metalle bei Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen äußern, scheinen jedoch mit Sicherheit als eine arbeitsspeichernde photochemische Reaktion aufzufassen zu sein, bei der die Lichtenergie in die kinetische Energie der aus der Metalloberfläche herausfliegenden Elektronen umgewandelt ist. Die nähere Besprechung dieses großen und besonders von physikalischer Seite gut untersuchten Gebietes würde hier zu weit führen.

Die Veränderungen der elektrischen Eigenschaften von festem Chlorsilber, Selen und Tellur im Licht beruhen sehr wahrscheinlich auf einer primären arbeitsspeichernden photochemischen Reaktion. Diese drei Stoffe verändern ihre Leitfähigkeit im Licht, und speziell beim Selen, wo der Effekt sehr ausgesprochen ist, findet diese Eigenschaft vielfache technische Anwendungen. Man ist durch geeignete Relais imstande, intermittierende Belichtungen einer empfindlichen Selenzelle in intermittierende elektrische Ströme umzusetzen und auf größere Entfernungen fortzuleiten. Hiervon wird bei den verschiedenen Konstruktionen der Apparate für elektrische Fernphotographie Gebrauch gemacht. Außerdem kann man die Schwingungen einer Schallmembran durch geeignete Spiegel in schwingende Lichtstrahlen verwandeln und durch Auffangen derselben auf einer Selenzelle, die mit einem Telephon verbunden ist, wieder in Schallwellen transformieren, so daß hier eine Telephonie mit Hilfe des Lichtes durchgeführt ist. Die intermittierenden Belichtungen können auch durch einen tönenden Lichtbogen erzeugt werden.

Das im Licht veränderte Selen nimmt die Eigenschaften des Dunkelzustandes sehr schnell nach dem Aufhören der Bestrahlung wieder an, wir haben es also mit einer ausgesprochenen umkehrbaren Reaktion zu tun. Ihre eingehende quantitative Untersuchung ist jedoch

---

<sup>1)</sup> Luther und Weigert, Z. f. phys. Chem. **51**, 298 (1901).

<sup>2)</sup> Hertz, Wied. Ann. **31**, 983 (1887).

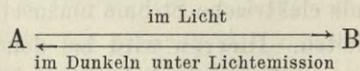
<sup>3)</sup> Hallwachs, Wied. Ann. **33**, 301 (1888).

durch die Tatsache, daß sich die photochemischen Aenderungen in einem festen System abspielen, sehr erschwert. Unter anderem wird von Marc angenommen, daß das Gleichgewicht zweier Modifikationen des kristallinen Selen durch die Belichtung verschoben wird. Für weitere Beobachtungen sei auf die Zusammenstellung von Ries<sup>1)</sup> verwiesen.

Auch der zur Gruppe des Selen und Tellurs gehörige Schwefel wird durch das Licht verändert, und zwar wird er in eine in Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Modifikation übergeführt. Durch die Versuche von Wigand<sup>2)</sup> wurde gezeigt, daß es sich auch in diesem Fall um eine arbeitspeichernde Reaktion handelt, und daß die Verschiebung des Dunkelgleichgewichts durch Licht, wie zu erwarten war, bei tieferer Temperatur größer ist, als bei höherer.

Die photochemische allotrope Umwandlung des weißen Phosphors in den roten, und des gelben Arsens in die schwarze Modifikation sind dagegen arbeitsleistende Vorgänge, da die entstehenden Formen die stabileren sind.

Sehr wahrscheinlich ist es, daß die Erscheinungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz auch durch photochemische arbeitspeichernde Prozesse erklärt werden können. Man kann sich vorstellen, daß durch die Bestrahlung aus dem Stoff A ein neuer Stoff B entsteht, der sich von selbst unter Lumineszenz wieder in A zurückverwandelt:



Diese Auffassung wurde von Waentig<sup>3)</sup> ausgesprochen; sie kann jedoch noch nicht als experimentell bewiesen betrachtet werden, weil die Menge des hypothetischen Körpers B zu gering ist, um seine chemische Natur zu erkennen. Sie scheint gestützt zu sein durch die von Nichols und Meritt<sup>4)</sup> beobachteten Veränderungen der Phosphoreszenz und Fluoreszenz bei starken Temperaturveränderungen. Sie fanden, daß fluoreszierende Stoffe bei starker Abkühlung in flüssiger Luft in phosphoreszierende übergehen, und daß phosphoreszierende, unter diesen Bedingungen bestrahlt, nicht leuchten. Die Lichtemission beginnt erst bei nachheriger Erwärmung. Von Luther und

<sup>1)</sup> Ries, Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen. Leipzig 1909.

<sup>2)</sup> Wigand, Ann. d. Phys. **29**, 32 (1909).

<sup>3)</sup> Waentig, Z. f. phys. Chem. **51**, 436 (1905).

<sup>4)</sup> Nichols und Meritt, Phys. Review **18**, 355 (1904).

Weigert<sup>1)</sup> wurden auf diese Erscheinungen die photochemischen Erfahrungen angewandt, und zwar werden sie durch die Veränderung der Umwandlungsgeschwindigkeit von B in A mit der Temperatur erklärt. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen unterscheiden sich demnach nur quantitativ durch die Geschwindigkeit der rein chemischen Gegenreaktion. Da sie einen großen Temperaturkoeffizienten, wie alle chemischen Reaktionen, hat, wird sie bei starker Abkühlung sehr verlangsamt, und die Fluoreszenz, bei welcher praktisch unendlich schnell nach der Verdunkelung des erregenden Lichtes auch die lumineszierende Gegenreaktion abgelaufen ist, geht bei Abkühlung in Phosphoreszenz über, die durch eine deutliche Nachwirkung der Leuchterscheinungen charakterisiert ist. Auch das Nachleuchten bei der Erwärmung der in abgekühltem Zustand bestrahlten Phosphore ist durch die Tatsache zu erklären, daß erst bei einer bestimmten Geschwindigkeit der Lumineszenzreaktion die Leuchterscheinung deutlich wird.

Stobbe<sup>2)</sup> vergleicht die Phosphoreszenz mit den Erscheinungen bei phototropen Stoffen und ebenso wie bei diesen die kurzwelligen Strahlen die Bildung, die langwelligen das Wiederverschwinden des Umwandlungsproduktes beschleunigen, wird durch kurzwelliges Licht die Phosphoreszenz angefacht und durch langwelliges ausgelöscht (vgl. S. 89).

### Organische Reaktionen.

Bei photochemischen Umsetzungen in komplizierten organischen Systemen ist die Feststellung, ob es sich um eine arbeitspeichernde oder eine arbeitsleistende photochemische Reaktion handelt, meistens schwierig.

In diesen Fällen können nämlich mit Leichtigkeit photochemische Wirkungen der einen oder der anderen Art zustande kommen, und zwar ist dies im wesentlichen in der Trägheit der organischen Reaktionen begründet und in der Fähigkeit der Verbindungen auf den verschiedensten Wegen durch Veränderung, Verschiebung und Loslösung von Valenzen ihren Energieinhalt zu ändern. Ueber die relative Stabilität der organischen Substanzen weiß man im allgemeinen sehr wenig, da die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nur in den wenigsten Fällen direkt meßbar sind. Mit Hilfe des Nernst-schen<sup>3)</sup> Wärmetheorems läßt sich jedoch voraussehen, daß bei gewöhn-

<sup>1)</sup> Luther und Weigert, Z. f. phys. Chem. **53**, 416 (1905).

<sup>2)</sup> Stobbe, Lieb. Ann. **359**, 22 (1908).

<sup>3)</sup> Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie (6. Aufl.), 699 (1909).

licher Temperatur alle Kohlenwasserstoffverbindungen unbeständig neben Methan und Kohle sind und in diese allmählich übergehen<sup>1)</sup>, während bei Gegenwart von Sauerstoff außerdem noch Wasser und Kohlendioxyd zu den definitiven Endprodukten gehören. Es existieren demnach auf dem Reaktionswege von einem kompliziert zusammengesetzten organischen System zu den genannten letzten Endprodukten eine sehr große Reihe von Zuständen, welche theoretisch alle aus dem Ausgangsstoff unter Abnahme der freien Energie, also von selbst entstehen können. Eine ähnliche in kleinen Stufen fortschreitende Reihe immer energiereicherer Systeme läßt sich nach der anderen Seite fortgesetzt denken.

Die Wirkung des Lichtes bei organischen Stoffen kann man sich nun so vorstellen, daß die Energie des Systems vorübergehend vergrößert wird, so daß es in ein anderes System übergehen kann, das auf der Stufenreihe der Energie nur etwas höher steht als es dem Anfangszustand entspricht. Wenn die dabei gebildete neue Substanz etwa durch Auskristallisieren oder Verdampfen aus dem System andauernd entfernt wird und wenn sie selbst nicht photochemisch veränderlich ist, kann diese Umwandlung fast quantitativ werden.

Andererseits kann das betrachtete System durch die Bestrahlung reaktionsfähiger werden und in ein neues, nur wenig energieärmeres System übergehen, welches sich bei der Trägheit der Kohlenstoffverbindungen nicht weiter verändert. Die photochemischen Reaktionen organischer Substanzen sind daher meistens nur mit sehr geringen Energieänderungen verbunden, zu deren angenäherter Messung wir als bequemstes Maß ihre Verbrennungs- und Bildungswärmen besitzen. Von Riiber und Schetelig<sup>2)</sup> wurden von diesem Standpunkt aus untersucht: die photochemische Umwandlung der Zimtsäure in die  $\alpha$ -Truxillsäure, der Cinnamylidenmalonsäure in die dimolekulare Form (Diphenyl-tetramethylen-bismethylenmalonsäure), und von Luther und Weigert<sup>3)</sup> die photochemische Polymerisation des Anthrazens zum Dianthrazen. Die Verbrennungswärmen pro Mol sind für diese Substanzen in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Es handelt sich hier um photochemische Polymerisationen. Als Beispiel für Isomerisationen sei die von Liebermann entdeckte Umwandlung der Allocinnamyliden-essigsäure in die gewöhnliche Cinnamyliden-essigsäure<sup>2)</sup> und die der Maleinsäure in Fumarsäure angeführt, welche von Stoh-

<sup>1)</sup> Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie III<sub>2</sub>, 96.

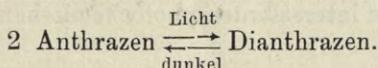
<sup>2)</sup> Riiber und Schetelig, Z. f. phys. Chem. 48, 345 (1904).

<sup>3)</sup> Vgl. Weigert, Z. f. phys. Chem. 63, 458 (1908).

mann<sup>1)</sup> kalorimetrisch untersucht wurde. Nach neueren Untersuchungen von Stoermer<sup>2)</sup> findet auch die umgekehrte Reaktion im Licht statt. Als ein ganz anderer photochemischer organischer Vorgang sei die Umwandlung von wäßrigem Azeton in Methan und Essigsäure angeführt, die von Ciamician und Silber<sup>3)</sup> beschrieben wurde. Die Verbrennungs- und Bildungswärme des Ausgangs- und Endsystems ist annähernd die gleiche.

Substanz	Ver- brennungs- wärme	Um- wandlungs- wärme
Zimtsäure (2 Mole) . . . . .	2087,0 Cal.	2,2
a-Truxillsäure . . . . .	2084,8 „	
Cinnamylidenmalonsäure (2 Mole) . . . . .	2641,4 „	0,3
„ (belichtet) . . . . .	2641,1 „	
Anthrazen (2 Mole) . . . . .	3396 „	14
Dianthrazen . . . . .	3382 „	
Allocinnamylidenessigsäure . . . . .	1320,7 „	8,9
Cinnamylidenessigsäure . . . . .	1311,8 „	
Maleinsäure . . . . .	320,1 „	6,2
Fumarsäure . . . . .	326,3 „	
	Bildungs- wärme	
Azeton (gelöst) . . . . . 65,5	133,9 „	2,6
+ Wasser (flüssig) . . . . . 68,4 =		
Methan . . . . . 18,9		
+ Essigsäure (gelöst) . . . . . 117,6 =		

Da diese kleinen Energiedifferenzen keinen sicheren Schluß zulassen, ob das Anfangs- oder Endsystem das energiereichere ist, ist bei organischen Lichtreaktionen das einzige experimentelle Kriterium für das Vorliegen eines arbeitspeichernden Vorgangs der Nachweis der vollkommenen Reversibilität der Reaktion im Dunkeln. Bei der Photopolymerisation des Anthrazens zum Dianthrazen, die Luther und Weigert quantitativ untersucht haben, konnte ein Temperaturgebiet gefunden werden, bei dem im Licht die Polymerisation stattfand, während im Dunkeln sich wieder Anthrazen zurückbildete.



<sup>1)</sup> Zitiert nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Physikal.-chem. Tabellen, III. Aufl.

<sup>2)</sup> Stoermer, Ber. **42**, 4865 (1909).

<sup>3)</sup> Ciamician und Silber, Ber. **36**, 1582 (1903).

Da diese Verhältnisse für eine Temperatur experimentell festgestellt waren, ist ihre Uebertragung auf tiefe Temperaturen, wo die Rückverwandlung unmerklich langsam geschieht, gestattet. Aehnliche Verhältnisse liegen offenbar auch bei einigen Anthrazenderivaten, wie Methylanthrazen, sowie bei dem analog konstituierten Akridin vor. Andere organische Substanzen, welche eine Doppelbindung enthalten, polymerisieren sich gleichfalls im Licht. So geht u. a. nach Lemoine<sup>1)</sup> das Styrol in Metastyrol, die Zimtsäure in die dimolekulare  $\alpha$ -Truxillsäure (Riiber<sup>2)</sup>), die Cinnamylidenmalonsäure in ein dimolekulares Produkt über (Liebermann<sup>3)</sup>). Die Polymerisation des Styrols findet allerdings auch im Dunkeln mit merklicher Geschwindigkeit statt. Alle diese Polymerisationsprodukte haben nun die gemeinsame Eigenschaft, daß sie sich bei erhöhter Temperatur wieder in das Monomere zurückverwandeln, so daß hier äußerlich ganz analoge Verhältnisse vorliegen, wie beim Anthrazen. Es wäre nun sehr interessant zu wissen, ob bei diesen Reaktionen wirklich eine Energieaufspeicherung durch die Bestrahlung stattfindet. Nur wenn bei irgend einer konstanten Temperatur der Vorgang umkehrbar wäre, wäre die Gleichgewichtsverschiebung wirklich bewiesen. Für die Anthrazenhomologen, die Zimtsäure und ihre Derivate, scheint dies wahrscheinlich zu sein, beim Styrol dagegen nicht (vgl. S. 74).

Diese und noch einige andere Photopolymerisationen dürfen demnach nicht von einem gemeinsamen Standpunkt aus behandelt werden, wie dies bis jetzt allgemein bei ihrer Besprechung geschehen ist. Die Tatsache, daß der polymere Stoff in allen Fällen eine geringere Löslichkeit, einen höheren Schmelz- und Siedepunkt hat als der monomere, beweist nicht, daß er unter bestimmten Bedingungen der stabiler ist. Diese allerdings häufig zutreffende Regel hat bei ihrer thermodynamischen Ableitung die Voraussetzung, daß die Dämpfe, Schmelzen und Lösungen der nebeneinander betrachteten Substanzen identisch sind. Dies trifft nun bei den hier interessierenden Umwandlungsprodukten nicht zu. Die Isomeren und Polymeren in der organischen Chemie gehören in vielen Fällen zu den dynamischen Isomeren und Polymeren, welche nicht identische Schmelzen und Dämpfe haben.

Eine Reihe von interessanten photochemischen Umlagerungen

---

<sup>1)</sup> Lemoine, Compt. rend. **129**, 719 (1899); Stobbe u. Posnjak, Lieb. Ann. **371**, 259 (1905).

<sup>2)</sup> Riiber, Ber. **35**, 2908 (1902).

<sup>3)</sup> Liebermann, Ber. **28**, 1440 (1895).

stereoisomerer Substanzen ist von Stoermer<sup>1)</sup> beobachtet worden. Derivate der Cumarsäure lagern sich im ultravioletten Licht der Uviolampe in die entsprechenden Abkömmlinge der Cumarinsäure um, Zimtsäuren verwandeln sich in die Alloformen und Fumarsäuren in Maleinsäurederivate. Die entstehenden Substanzen sind labil und können durch verschiedene Mittel wieder in die stabilen Ausgangsprodukte umgelagert werden. Diese Zurückverwandlung geschieht bei einigen Vertretern durch Licht, teilweise unter Mithilfe von Katalysatoren wie Brom, so daß hier eine Reihe von schönen Beispielen einfacher arbeitsspeichernder photochemischer Reaktionen vorliegt.

Unter den wenigen hier wiederzugebenden Beispielen geschieht bei den durch das  $\rightleftharpoons$  Zeichen als reversibel gekennzeichneten Fällen die Rückverwandlung in das stabile Isomere durch Licht. Methylcumarsäure  $\rightleftharpoons$  Methyl-cumarinsäure, Methyl-cumarsäureamid  $\rightarrow$  Methyl-cumarinsäureamid, Azetylcumarsäure  $\rightarrow$  Azetyl-cumarinsäure, o-Nitrocumarsäure-dimethylester  $\rightleftharpoons$  o-Nitro-cumarinsäure-dimethylester, Methoxy-zimtsäure  $\rightleftharpoons$  Allo-methoxy-zimtsäure, Methoxy-zimtsäureamid  $\rightleftharpoons$  Allo-Form, Fumarsäure  $\rightleftharpoons$  Maleinsäure,  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -anisyl-acrylsäure  $\rightarrow$  Allo-Form, die Ester, das Amid und die Alkylamide  $\rightarrow$  Alloformen (die Amide  $\rightleftharpoons$ ), Zimtsäure  $\rightarrow$  Isozimtsäure.

Alle diese Substanzen enthalten Aethylengruppen, welche bei dem Uebergang in die stereomere Form intermediär aufgespalten werden müssen. Bei den angeführten Beispielen für photochemische Polymerisationen ist dieser Vorgang offenbar auch der primäre, auf den ein Aneinanderlagern zweier benachbarter Moleküle folgt. Beim Anthrazen und Akridin tritt die reaktionsfähige Brückenbindung im mittleren Kern an die Stelle der Aethylengruppe.

Andere einfache organische arbeitsspeichernde Photoreaktionen liegen den von Marckwald<sup>2)</sup> entdeckten Phototropieerscheinungen beim Chinochinolinchlorhydrat und beim  $\beta$ -Tetrachlor- $\alpha$ -ketonaphthalin zugrunde. Ersteres ändert seine Farbe im Licht von gelb nach grün, letzteres von farblos nach rotviolett. Die Farbänderungen gehen im Dunkeln wieder zurück. Aehnliche Reaktionen zeigen nach Biltz<sup>3)</sup> einige Aldehydphenylhydrazone, deren Lichtempfindlichkeit schon von E. Fischer<sup>4)</sup> bei der Entdeckung des Benzaldehyd-phenylhydrazons beobachtet worden war. Sehr interessante umkehrbare Lichtwirkungen

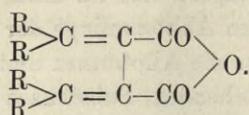
<sup>1)</sup> Stoermer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 637 (1911).

<sup>2)</sup> W. Marckwald, Z. f. physik. Chem. **30**, 140 (1899).

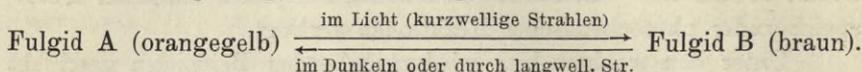
<sup>3)</sup> H. Biltz, Z. f. physik. Chem. **30**, 527 (1899).

<sup>4)</sup> E. Fischer, Ann. **190**, 135 (1877).

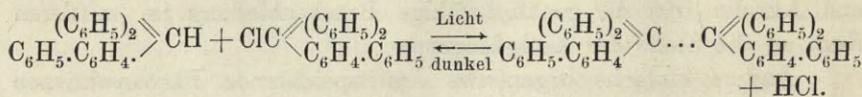
wurden von Stobbe<sup>1)</sup> bei den Fulgiden beschrieben. Die allgemeine Formel derselben ist



Die Rückverwandlung der Photoverbindung in die ursprüngliche Substanz geschieht im Dunkeln und die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird durch langwellige Strahlen vergrößert



Eine weitere einfache arbeitsspeichernde organische Photoreaktion wurde von Schlenk und Anna Herzenstein<sup>2)</sup> aufgefunden. Derivate des Triphenylmethans reagieren im Licht mit Derivaten des Triphenylchloromethans unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung der entsprechenden Triphenylmethyle. Im Dunkeln vereinigen sich die sehr reaktionsfähigen Derivate des dreiwertigen Kohlenstoffs wieder mit den Bestandteilen des Chlorwasserstoffs unter Rückbildung der Ausgangsmaterialien. Es stellt sich ein stationärer Zustand ein, der in Anbetracht der großen Reaktionsgeschwindigkeit der Dunkelreaktion bei einer sehr kleinen Konzentration der gefärbten Triphenylmethyl-derivate liegt. Der Effekt ist also der, daß sich unter dem Einfluß des Lichtes das farblose Ausgangsgemisch färbt und sich im Dunkeln wieder entfärbt. Der Vorgang verläuft für die Diphenyl-monobiphenyl-Derivate nach folgender Gleichung:



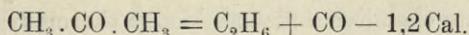
### Komplexe arbeitsspeichernde photochemische Prozesse.

Bei diesen Vorgängen finden photochemische und chemische Vorgänge gleichzeitig und nacheinander statt, so daß der Mechanismus der Entstehung des definitiven Endproduktes nicht ohne weiteres klar ist. Außerdem bilden sich die Ausgangsstoffe im Dunkeln nicht glatt und auch nicht auf dem gleichen Wege zurück, wie bei der Zersetzung im Licht. Die Aufklärung dieser sehr schwierigen chemischen Probleme ist noch in keinem Fall gelungen.

<sup>1)</sup> H. A. Stobbe, Z. f. Elektrochem. **13**, 479 (1908).

<sup>2)</sup> Schlenk und A. Herzenstein, Ber. **43**, 3545 (1910).

Hierzu gehören vielleicht die interessanten Zersetzungen von Alkoholen, Aldehyden und Säuren, die D. Berthelot und Gaudechon<sup>1)</sup> durch die ultravioletten Strahlen einer außerordentlich intensiven Quarz-Quecksilber-Bogenlampe hervorrufen konnten. Alkohole vom Typus  $\text{RCH}_2\text{OH}$  lieferten gasförmige Zersetzungsprodukte, welche ca. 70 % Wasserstoff und 10—20 % Kohlenoxyd enthielten, während der Rest aus dem Polymerisationsprodukt  $\text{R}_2$  bestand. Bei Abschluß der Luft von den in Quarzgefäßen befindlichen Substanzen entstand keine Kohlensäure. Aldehyde und Säuren lieferten die gleichen Reaktionsprodukte und gleichzeitig Kohlendioxyd, dessen Menge mit dem Oxydationsgrad der Ausgangsstoffe wuchs. Ketone lieferten dagegen keinen Wasserstoff. So verwandelt sich Azeton teilweise in Kohlenoxyd und Aethan. Wie aus der thermochemischen Gleichung hervorgeht



ist die Wärmetönung gering und negativ. Hieraus läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß bei der Zersetzung Lichtenergie aufgespeichert wird; da jedoch die umgekehrte Reaktion im Dunkeln noch nicht beobachtet worden ist, ist dieser Schluß nicht sicher. Dasselbe gilt offenbar auch von den anderen, von Berthelot und Gaudechon beobachteten organischen Zersetzungen im ultravioletten Licht.

Als das interessanteste Beispiel für die „komplexen“ arbeitsspeichernden photochemischen Vorgänge sei hier nur kurz der für das Leben auf der Erdoberfläche wichtigste Vorgang der Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen im Licht angeführt. Er besteht in der Umwandlung des äußerst energiearmen Systems Kohlendioxyd + Wasser in das energiereiche System Stärke + Sauerstoff unter Ansammlung der Strahlungsenergie des Sonnenlichtes. Der Vorgang verläuft unter Mitwirkung des grünen Blattfarbstoffes, des Chlorophylls, über eine Reihe von chemisch noch nicht sicher erkannten Zwischenstufen. Die Rückverwandlung, also die Verbrennung der Stärke, geschieht in Abwesenheit des Farbstoffes und offenbar über andere Zwischenprodukte. Die Energieinhalte des Anfangs- und Endsystems unterscheiden sich sehr bedeutend, nämlich annähernd um die Verbrennungswärme der Stärke, welche auf  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  berechnet 685 Cal. beträgt. Schon allein diese Tatsache, welche ohne alle Analogie bei den einfachen organischen lichtempfindlichen Prozessen dasteht, macht das Studium der Energiewandlung bei der

<sup>1)</sup> Berthelot und Gaudechon, *Compt. rend.* **150**, 1170, 1327; **151**, 478, 1349 (1910).

Assimilation zu einem außerordentlich interessanten, aber auch sehr schwierigen Problem. Es wird an späterer Stelle in einem Anhang eine Uebersicht über unsere Kenntnisse der Photochemie dieses Vorgangs gegeben werden.

### Praktische Aufspeicherung der Lichtenergie.

Wenden wir uns nun der Frage zu, ob und wie es praktisch möglich ist, Lichtenergie nutzbar in Arbeit umzuwandeln, so kommen nur derartige Prozesse in Betracht, bei denen ein Verlust der aufgenommenen Energie durch einen der S. 19 erwähnten Folgevorgänge möglichst vermieden wird. Dann wird im stationären Zustand ein Betrag von Energie  $L$  aus der Strahlung aufgespeichert sein, dessen äquivalente chemisch nutzbare Menge thermodynamisch aus der maximalen Arbeit  $A$  zu berechnen ist, welche bei der Rückverwandlung geleistet werden kann. Diese Größe ist nach der Gleichung auf S. 16:  $L = A = Q' - U$ .

Um eine dauernde Ausnutzung zu ermöglichen, müssen wir uns eine periodisch arbeitende Maschine vorstellen, und  $A'$  ist die Arbeit, die bei jedem Takt im idealen Grenzfall zu gewinnen ist. Kann nun ein derartiger Lichtmotor auch praktisch von Bedeutung sein? Die Frage muß verneint werden und zwar liegt der Grund hierfür in folgendem:

Der Wert einer periodisch arbeitenden Maschine wächst mit der Menge der Energie, die mit jedem einzelnen Takt zu gewinnen ist, und mit der Häufigkeit der Perioden. Wie wir jedoch gesehen haben, ist ein merklicher photochemischer Effekt nur dann zu konstatieren, wenn die Gegenreaktion sehr träge verläuft. Von dieser Reaktion verlangen wir aber, daß sie das chemische System nach dem Verdunkeln von selbst unter Arbeitsleistung wieder in den Anfangszustand zurückversetzt, damit dann bei erneuter Bestrahlung der zweite Takt des Motors beginnen kann. Es geht also schon hieraus hervor, daß ein energischer Arbeitstakt im Licht und eine schnelle Aufeinanderfolge der Takte der Maschine nicht miteinander zu vereinen sind. Betrachten wir zur besseren Anschaulichkeit als arbeitendes Gas die Kohlensäure, die durch ultraviolettes Licht in die Komponenten gespalten wird, so kommt es darauf an, das Kohlenoxydknallgas unter Arbeitsleistung wieder zu Kohlendioxyd zu vereinigen. Dies kann durch irgend eine Zündvorrichtung in dem Kolben einer Wärmekraftmaschine oder vielleicht direkt unter Gewinnung elektrischer Energie in einem Brennstoffelement geschehen. Selbst wenn dieses Problem

gelöst wäre, würde die praktische Brauchbarkeit einer derartigen Maschine an der außerordentlichen Langsamkeit der energieliefernden Spaltung des Kohlendioxyds im Lichte scheitern, da sie niemals schneller stattfinden kann, als Energie von der einzig hier in Betracht kommenden Lichtquelle, der Sonne, zugestrahlt wird. Diese ist aber, bezogen auf den nur verhältnismäßig kleinen Flächenraum der Maschine, pro Zeiteinheit sehr gering, und nur ein kleiner Prozentsatz derselben ist zur chemischen Umwandlung befähigt. Das Problem der technischen Verwertung der Sonnenlichtenergie käme darauf heraus, eine Energieart von sehr geringem Potential auszunutzen, die allerdings auf einem ungeheuren Flächenraum zur Verfügung steht. Wir stoßen hier auf Schwierigkeiten ähnlicher Art, wie sie sich bei dem Problem bieten, die Kraft eines sehr breiten Stromes mit geringem Gefälle oder die fast unerschöpflichen Arbeitskräfte auszunutzen, die in der oszillierenden Bewegung der Meeresoberfläche in Ebbe und Flut kostenlos zur Verfügung stehen.

Jede (auch irgendwie anders konstruierte mechanische oder elektrische) Vorrichtung zur direkten Ausnutzung der Sonnenenergie würde mit dieser technisch wohl unlösbaren Schwierigkeit zu kämpfen haben, so daß man der Entwicklung einer zukünftigen Lichttechnik auf diese Art wohl mit Recht sehr pessimistisch gegenüberstehen muß. Anders ist es, wenn man die Lichtenergie auf einem großen Flächenraum in langen Zeiten aufspeichert und sie dann schnell auf kleinem Raum ausnutzt. Dieses Problem ist nun von der Natur in der glänzendsten Weise gelöst, und die großen Kohlenlager unserer Erde sind Zeugen von der Jahrtausende lang dauernden chemischen Arbeit des Sonnenlichtes. Nur auf einem ähnlichen Wege ist es theoretisch überhaupt denkbar, die Sonnenenergie uns nutzbar zu machen, nicht konkurrierend mit der Assimilationstätigkeit der grünen Pflanzen, sondern neben ihr. Die erste Vorbedingung für eine solche Anlage ist eine umkehrbare photochemische Reaktion, die durch die Strahlen des sichtbaren Teiles des Spektrums in deutlich merklicher Weise bewirkt wird, da wir mit den ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes am Grunde unseres Luftmeeres nicht rechnen können. Merkwürdigerweise kennen wir aber bis jetzt keine andere derartige Reaktion als die Kohlensäureassimilation in dem Chlorophyll der grünen Pflanzen. Bis wir diese neue Reaktion gefunden haben, scheint es am besten zu sein, die Ausnutzung der Lichtenergie auf dem natürlichsten Wege zu fördern, durch Pflege und Verbesserung der Bedingungen für die grüne Pflanzenwelt und die Wälder.

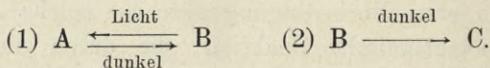
III.

**Arbeitsleistende photochemische Reaktionen.**

Bei allen anderen Arten chemischer Lichtwirkungen außer den bis jetzt besprochenen findet eine Abnahme der freien Energie des Anfangssystems statt, die in nutzbare Arbeit zu verwandeln ist, und natürlich nicht aus dem Licht stammt. Es entstehen immer neue Substanzen, welche theoretisch in vielen Fällen auch ohne Licht, vielleicht unter Zuhilfenahme bestimmter spezifisch wirkender Katalysatoren erhalten werden könnten. Sie wurden daher in der Einteilung auf S. 11 als arbeitsleistende photochemische Prozesse zusammengefaßt. In dem quantitativen und qualitativen Verlauf derartiger Vorgänge haben sich jedoch sehr deutliche typische Unterschiede gezeigt.

Bei einer Anzahl von photochemischen Reaktionen konnte nämlich ein Fortdauern der Lichtwirkung nach dem Verdunkeln beobachtet werden, bei anderen hörte die chemische Reaktion direkt mit der Lichtwirkung selbst auf. Ein extremes Beispiel für den ersten Fall ist die Entwicklungsfähigkeit der photographischen Platte auch lange, nachdem der eigentliche photochemische Effekt, der den Bildeindruck verursacht hat, vorüber ist. Beispiele für die anderen Reaktionen sind besonders die organischen Photoreaktionen, die häufig als Uebertragungskatalysen gedeutet werden können. In diesen letzten Fällen liegt höchst wahrscheinlich (vgl. die Einteilung S. 11) die chemische Koppelung einer arbeitspeichernden Lichtreaktion mit einer rein chemischen Reaktion vor, durch die das definitive Reaktionsprodukt entsteht. Der eigentliche photochemische Prozeß entzieht sich dadurch der Beobachtung<sup>1)</sup>.

Als Schema für derartige Vorgänge kann das folgende dienen:

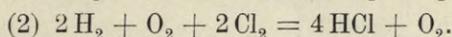
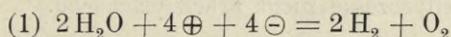


Offenbar haben die auf der rechten Seite der ersten Reaktion stehenden Stoffe die Tendenz, sich im Dunkeln schnell wieder in die Ausgangsprodukte zurückzuverwandeln, so daß auch, wenn die Re-

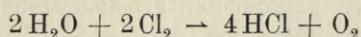
<sup>1)</sup> Die Einordnung der im folgenden zu besprechenden Einzelfälle in diese Gruppe von photochemischen Reaktionen ist demnach bis zum chemischen Nachweis des primären Photoproduktes nur provisorisch. Die großen Verschiedenheiten von den später erwähnten katalytischen Lichtreaktionen rechtfertigen jedoch die Trennung.

aktion (2) nicht stattfinden würde, ihre Konzentration doch niemals einen großen Betrag annehmen würde. Wenn (2) schnell verläuft, kann die Geschwindigkeit der Lichtreaktion (1) nach den Betrachtungen auf S. 19 beschleunigt werden. Sie ist jedoch nur in extremen Fällen sehr bedeutend. Das Tempo des Gesamtvorgangs, die photochemische Umwandlung von A in C wird durch den arbeitspeichernden photochemischen Vorgang (1) bestimmt, und meistens charakterisiert den hier skizzierten Reaktionsmechanismus ein langsamer Verlauf, der mit der Lichtwirkung zugleich einsetzt und aufhört.

Den arbeitspeichernden photochemischen Prozessen sind auf elektrochemischem Gebiet, das dem Physiker und Chemiker vertrauter ist als die noch wenig ausgebaute Photochemie, die Erscheinungen der Elektrolyse und Polarisation analog. Mit den hier besprochenen arbeitsleistenden Lichtreaktionen mit chemischer Koppelung wäre dann die Elektrolyse bei Gegenwart eines Depolarisators zu vergleichen. Ein praktischer elektrochemischer Fall wäre die Wasserzersetzung bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, z. B. Chlor:



Hier ist der beobachtete Gesamtvorgang

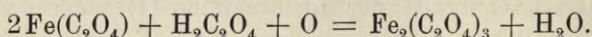


durch Zuführen elektrischer Energie veranlaßt; er kann zu einer Arbeitsleistung verwendet werden, da in verdünnten Lösungen das Gleichgewicht dieser Reaktion zugunsten der rechten Seite liegt. Der intermediär auftretende Wasserstoff  $\text{H}_2$  entzieht sich durch die Schnelligkeit der Chlorierung der Beobachtung.

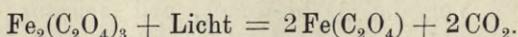
Ob die photochemische Zersetzung des Chlorwassers, die erste in exakter Weise von Wittwer durchuntersuchte photochemische Reaktion, nach einem ähnlichen Mechanismus verläuft, ist vorläufig noch nicht entschieden. Eine kompliziertere Koppelung einer photochemischen Reaktion mit einer chemischen Folgereaktion ist die Oxydation der phosphorigen Säure durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Jodwasserstoff, die von Luther und Plotnikow studiert und schon erwähnt wurde<sup>1)</sup>. In dieser Arbeit wird noch ein anderes Beispiel für einen aus Folgereaktionen bestehenden Gesamtverlauf gegeben. Die im photographischen Eisenoxalatentwickler vorhandene

<sup>1)</sup> Vgl. S. 13.

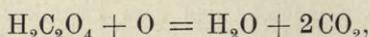
wirksame Substanz, das rote Ferrooxalat, oxydiert sich bei Gegenwart von Oxalsäure durch den Luftsauerstoff zu grünem Ferrioxalat



In genügend intensivem Licht wird diese Lösung wieder rot, da im Licht Ferrioxalat in Ferrooxalat und Kohlensäure zerfällt



Die beobachtete Gesamtreaktion ist also eine Oxydation der Oxalsäure durch Luftsauerstoff zu Wasser und Kohlendioxyd



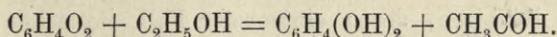
die durch die Gegenwart der Ferriionen im Licht außerordentlich beschleunigt wird. (Es muß bemerkt werden, daß diese Beispiele, in denen die photochemische und chemische Reaktion vollständig zu trennen sind, nur zur Veranschaulichung des Reaktionsmechanismus angeführt wurden. Tatsächlich sind die hier stattfindenden photochemischen Teilprozesse nicht arbeitspeichernd.)

### Spezifische Lichtreaktionen.

Zu den chemisch gekoppelten arbeitsleistenden photochemischen Prozessen gehören wahrscheinlich eine große Anzahl von Vorgängen, welche in ihrem Mechanismus noch nicht völlig aufgeklärt sind. Da der eigentliche photochemische Teil des Gesamtverlaufs nicht zu isolieren ist, kennt man den lichtempfindlichen Bestandteil eines derartig reagierenden Systems nicht. Die Tatsache jedoch, daß der rein chemische Teilvorgang (?) stöchiometrisch mit einer chemischen Veränderung der Ausgangsstoffe verknüpft ist, welche durch eine arbeitspeichernde Lichtreaktion verursacht wurde, bedingt, daß die im Licht beobachtete Reaktion bei derselben Temperatur nicht auch im Dunkeln in derselben Weise stattfinden kann. Der Prozeß nimmt im Licht einen spezifischen Verlauf, so daß die zahlreichen derartigen Lichtreaktionen offenbar dieser Klasse zuzuzählen sind.

Hierzu gehören die inneren Oxydationen und Reduktionen bei organischen Photoreaktionen, die Ciamician und Silber sehr eingehend studiert haben. Zum Beispiel reagieren Alkohole mit Substanzen, welche eine Carbonylgruppe enthalten, so, daß der Hydroxylwasserstoff auf die Carbonylgruppe in den Aldehyden, Ketonen oder Chinonen übergeht. Ein typischer Fall ist die Reaktion von Benzo-

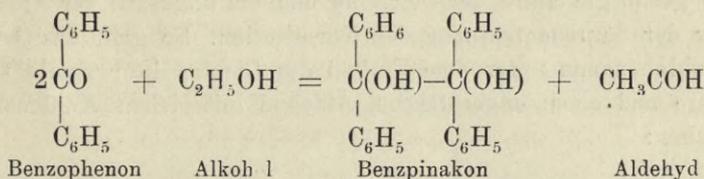
chinon mit Aethylalkohol im Licht, wobei sich Hydrochinon und Acetaldehyd bildet:



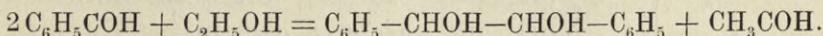
Die Wärmetönung dieser Reaktion ist + 19 Cal., ein kleiner Wert wie bei den vorher erwähnten organischen Photoreaktionen.

Eine sehr interessante Anwendung findet diese Reaktion bei der Oxydation der mehrwertigen Alkohole Glyzerin, Erythrit, d-Mannit, Dulcitol zu den entsprechenden Zuckern Glyzerose, (d + l)-Erythrose, d-Mannose und Dulkose. Dieselben sind mit den natürlichen Zuckern durchaus identisch.

Ketone, wie Acetophenon und Benzophenon, gehen im Licht mit Alkoholen in die entsprechenden Pinakone über, und zwar verläuft der Vorgang in diesen beiden Fällen sehr glatt:



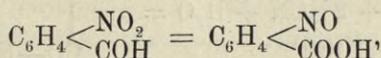
Benzaldehyd geht, allerdings unter teilweiser Verharzung, in die isomeren Hydrobenzoinen über:



Alloxan wird zum Alloxantin reduziert.

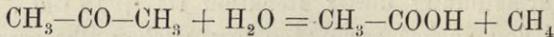
Auch andere wasserstoffabgebende und -aufnehmende Stoffe treten bei intensiver Bestrahlung in Reaktion. So wird Nitrobenzol durch Alkohol über das Phenylhydroxylamin, das sich teilweise in Paramidophenol verwandelt, zu Anilin reduziert. Bei Verwendung von Benzaldehyd als Reduktionsmittel geht das Nitrobenzol zunächst in Nitrosobenzol über, das durch seine Derivate identifiziert wurde. Der Benzaldehyd oxydiert sich dabei zur Benzoesäure.

Sehr interessant ist das Verhalten von Substanzen, welche gleichzeitig eine oxydierende und oxydable Gruppe enthalten. Diese erleiden im Licht eine intramolekulare Oxydation und Reduktion. Als Typus für diese Art von Reaktionen sei nur die Umwandlung des o-Nitrobenzaldehyds in die o-Nitrosobenzoesäure angeführt:

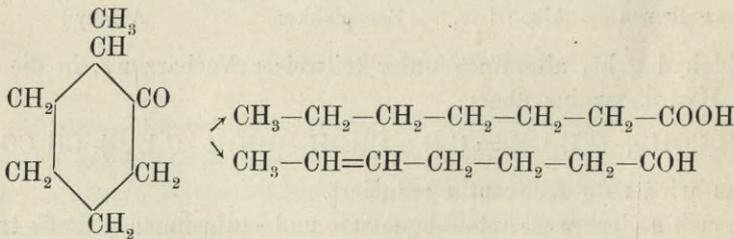


die sich im Licht außerordentlich rasch und glatt vollzieht.

Wichtig sind auch die von Ciamician und Silber entdeckten Hydrolysen der Ketone, wobei sich Kohlenwasserstoffe und Säuren bilden. Die Reaktion, deren einfachster Fall die schon erwähnte <sup>1)</sup> Hydrolyse des wäßrigen Acetons zu Methan und Essigsäure ist:

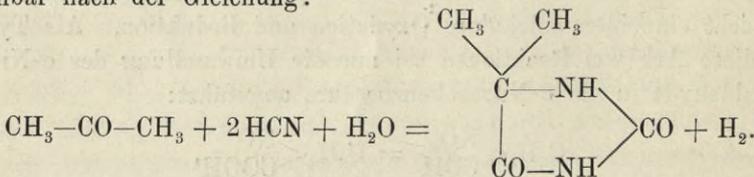


verläuft ganz spezifisch. Sie ist unter denselben experimentellen Bedingungen im Dunkeln nicht durchzuführen, und die Tatsache, daß eine ähnliche Hydrolyse durch Behandeln der Ketone mit starkem Alkali beobachtet wurde, beweist nicht das Gegenteil, da in diesem Fall durch die Neutralisation der Essigsäure mit Alkali chemische Energie in den Reaktionsverlauf eingeführt wird, welche die Lichtenergie ersetzen kann. Bei den zyklischen Ketonen findet keine eigentliche Spaltung, sondern eine Oeffnung des Ringes statt. Es bilden sich eine gesättigte Säure der Fettreihe und ein ungesättigter Aldehyd von einer der Säure entsprechenden Konstitution. So geht das Orthomethyl-zyklohexanon unter dem Einfluß des Lichtes in normale Oenanthylsäure und einen ungesättigten Aldehyd mit sieben Kohlenstoffatomen über:



Auch natürliche Zykloketone, wie z. B. das Menthon, erleiden eine derartige Umwandlung.

Eine gleichfalls spezifische Lichtreaktion ist die Einwirkung wäßriger Blausäure auf Aceton, wobei sich neben anderen Produkten Acetonharnstoff bildet. Derselbe bildet sich nach Urech ohne Licht aus Aceton und Blausäure nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Zynsäure. Ohne die letztere vollzieht sich die Reaktion im Licht offenbar nach der Gleichung:



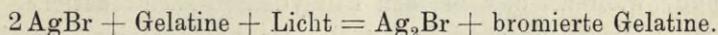
<sup>1)</sup> Vgl. S. 29.

Der frei werdende Wasserstoff wird durch irgend eines der anderen Reaktionsprodukte gebunden.

### Chemische Sensibilisatoren.

Sehr wichtige Prozesse, welche besonders für die Photographie ausgenutzt werden, gehören gleichfalls in die Klasse der chemisch gekoppelten arbeitsleistenden photochemischen Reaktionen. Es sind die sog. chemisch sensibilisierten Lichtreaktionen.

Die Wirkung des Lichtes auf reines Chlorsilber wurde schon bei den arbeitspeichernden Prozessen besprochen. Sie wurde u. a. von Luther auf bindemittelfreien photographischen Platten studiert. Es waren dies mattierte Glasplatten, auf denen sich aus einer Lösung ganz langsam das Halogensilber absetzte, das dann auf der Glasoberfläche eine ziemlich fest haftende Schicht bildete. Derartige Platten sind sehr unempfindlich, wenn man sie bis zur sichtbaren Schwärzung belichtet oder auch nach einem kürzeren Lichteindruck entwickelt. Sie wären daher für die Zwecke des Photographen ungeeignet, welcher mit kurzen und schwachen Belichtungen ein sicher entwickelbares latentes Bild haben will. Dieses entsteht aber aus dem Halogensilber durch eine arbeitspeichernde photochemische Zersetzung unter Abscheidung des freien Halogens. Wenn nun ein halogenabsorbierender Bestandteil zugegen ist, z. B. in dem Bromsilbergelatineprozeß die Gelatine, so wird die photochemische Zersetzungsgeschwindigkeit des Bromsilbers vergrößert, es wird aber jetzt keine Energie aufgespeichert (was ja auch nicht der Zweck der Photographie ist), sondern der Vorgang ist in einen arbeitsleistenden übergegangen.



Aehnliche Prozesse sind in großer Anzahl bekannt und werden verwertet; sie werden im Gegensatz zu den später zu besprechenden optisch sensibilisierten als chemisch sensibilisierte bezeichnet.

### Katalytische Lichtreaktionen.

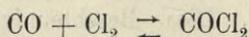
Als katalytische Lichtreaktionen sollen solche Vorgänge bezeichnet werden, welche im Licht zu denselben Endprodukten führen, die auch im Dunkeln unter denselben Bedingungen der Temperatur, des Lösungsmittels usw. entstehen würden. Das Licht beschleunigt nur den Ablauf des Prozesses. Diese Beschleunigung kann man sich nun so vorstellen, daß nicht die absorbierte Strahlung als solche den Effekt hervorbringt, sondern daß der primäre Prozeß die Bildung eines

Stoffes in einer arbeitspeichernden photochemischen Reaktion ist, welcher die eigentliche beobachtete Reaktion rein katalytisch beschleunigt<sup>1)</sup>. Auf diesen Lichtkatalysator lassen sich nun die allgemein für Katalysatoren geltenden Regelmäßigkeiten anwenden, daß eine nur geringe Menge desselben imstande ist die Reaktion selbst beträchtlicher Massen der Ausgangsprodukte einzuleiten, daß das thermodynamische Dunkelgleichgewicht nicht verschoben wird, daß die Wirksamkeit des Katalysators durch geringe Mengen anderer Stoffe vergrößert oder verringert werden kann, und daß der Ablauf des Prozesses zeitlich eng an die Anwesenheit des Katalysators geknüpft ist.

In dem quantitativen Verlauf derartiger katalytischer photochemischer Prozesse werden sich einige Unterschiede ergeben, je nachdem der Lichtkatalysator in der eigentlich beobachteten Reaktion verschwindet oder nicht, und von diesem Standpunkt aus ist auch die Unterteilung dieser Klasse von Vorgängen in der Einteilung auf S. 11 durchgeführt. Jedenfalls sind die katalytischen Lichtreaktionen ebenso wie die bisher besprochenen arbeitsleistenden Prozesse immer komplex. Während jedoch bei diesen eine chemische Koppelung zwischen dem primären arbeitspeichernden Vorgang mit dem depolarisierenden vorliegt, ist die Verknüpfung bei jenen eine rein physikalische und katalytische.

Quantitativ läßt sich hieraus folgern, daß bei den chemischgekoppelten arbeitsleistenden photochemischen Prozessen ein einfaches stöchiometrisches Verhältnis zwischen den Mengen des primären Produktes der Lichtwirkung mit den definitiven Endprodukten vorhanden sein muß, während dies bei den katalytischen Lichtreaktionen nicht nötig ist. Die Mengenänderungen in der beobachteten chemischen Reaktion können von einer ganz anderen Größenordnung sein, wie die durch die primäre Lichtwirkung verursachten Mengenänderungen, so daß zu dieser Klasse von Vorgängen die ungeheuer lichtempfindlichen Prozesse, wie sie in der Photographie nutzbar gemacht werden, gehören.

Die Besprechung der beiden Unterabteilungen geschieht am besten gemeinsam, da eine Trennung häufig nicht ohne Schaden für die Uebersichtlichkeit möglich ist. So bildet z. B. das photochemische Verhalten der Phosgenreaktion



---

<sup>1)</sup> Weigert, Ann. d. Physik **24**, 246 (1907).

bei höherer Temperatur in der Nähe des Gleichgewichts ebenso wie alle analogen merklich umkehrbaren lichtempfindlichen Prozesse ein Bindeglied zwischen den beiden Untergruppen. Da nur das gefärbte Chlor das wirksame sichtbare Licht merklich absorbiert, so muß aus diesem photochemisch der Katalysator entstehen. Die Reaktion, von links nach rechts betrachtet, gehört demnach zu der ersten Untergruppe (der Katalysator verschwindet bei der eigentlichen katalysierten Reaktion), von rechts nach links betrachtet, gehört sie dagegen zu der zweiten Untergruppe (der Katalysator verschwindet nicht).

Analog wie bei den vorher besprochenen Reaktionstypen lassen sich die katalytischen Lichtreaktionen durch Beispiele, die aus der Elektrochemie entnommen sind, erläutern.

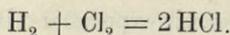
a) Der elektrochemisch gebildete Katalysator verschwindet nicht. Man denke sich, daß eine neutrale Lösung von Kaliumsulfat bei Gegenwart von Rohrzucker an Platinelektroden elektrolysiert wird. Wenn Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt sind, wird bald nach Beginn der Elektrolyse im Anodenraum eine Inversion des Rohrzuckers beginnen, weil dort die Konzentration der Wasserstoffionen anwächst, die diese Hydrolyse katalytisch beschleunigen. In diesem jederzeit experimentell zu realisierenden Beispiel besteht der Gesamteffekt in einer Inversion des Rohrzuckers durch den galvanischen Strom. Eine merkbare Inversion findet bei dieser Versuchsanordnung erst einige Zeit nach Beginn der Elektrolyse, wenn die Wasserstoffionen eine merkliche Konzentrationsvergrößerung erfahren haben, statt. Sie wird stationär, wenn die Geschwindigkeit der Fortdiffusion der Wasserstoffionen aus dem Anoden- in den Kathodenraum gleich der elektrochemischen Geschwindigkeit der Spaltung des Chloralkalis in Säure und Base wird. Nach dem Öffnen des Elektrolysestromkreises wird der Zucker noch eine Zeitlang invertiert, eine Nachwirkung tritt ein, die langsam mit der Abnahme des Säuretiters durch Diffusion auf Null absinkt.

b) Der elektrochemisch gebildete Katalysator verschwindet in der Reaktion. Dieselbe Anordnung wie bei a). Im Kathodenraum sei jedoch in diesem Falle eine verdünnte Lösung eines Esters, z. B. Aethylacetat, vorhanden. Bei der Elektrolyse wächst hier die Konzentration der OH-Ionen, welche die Verseifung des Esters zu Alkohol und Säure katalysieren. Die dabei auftretenden Wasserstoffionen der Essigsäure werden durch die Hydroxyionen neutralisiert und dadurch der Katalysator aus der Lösung entfernt. Das Tempo der indirekt durch den galvanischen Strom veranlaßten Verseifung wird,

da die Neutralisation ein sehr schnell verlaufender Vorgang ist, demnach nur durch die Geschwindigkeit der Nachlieferung des OH-Ions durch die Elektrolyse bestimmt. Gleichzeitig mit dem Schließen und Öffnen des Elektrolysierstromkreises setzt die Wirkung ein und hört auf; und da die Nachlieferungsgeschwindigkeit proportional der Stromintensität ist, so ist auch die Geschwindigkeit der Verseifung proportional dieser Größe.

Wenn man die Aufgabe hätte, mittels einer derartigen elektrochemischen Verseifung die Gesetze der chemischen Wirkung des galvanischen Stromes abzuleiten, so würde man die Tatsache finden, daß sie proportional der Stromstärke ist, das Faradaysche Gesetz aber z. B. könnte man nie daraus ableiten<sup>1)</sup>. Ueber die absolute Geschwindigkeit der Verseifung kann man von vornherein nichts sagen, denn sie ist abhängig von der Wirksamkeit des elektrochemisch gebildeten Katalysators und kann jeden beliebigen Betrag annehmen.

Die bekannteste katalytische Lichtreaktion ist die von Bunsen und Roscoe<sup>2)</sup> besonders eingehend untersuchte Vereinigung des Chlorknallgases zu Salzsäure



Die erste Beobachtung der beschleunigten Vereinigung der beiden Gase im Licht wurde im Jahre 1801 von Cruickshank<sup>3)</sup> gemacht. Er konnte auch schon die interessante Tatsache feststellen, daß die Reaktion nicht direkt mit dem Beginn der Bestrahlung einsetzte, sondern erst etwas später. Diese Erscheinung wurde später von Bunsen und Roscoe mit dem Namen der photochemischen Induktion belegt und zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht. Die Reaktion ist während eines ganzen Jahrhunderts von hervorragenden Forschern untersucht worden, und doch kann man auch heute noch

---

<sup>1)</sup> Dies wäre jedoch mittels eines chemisch genau bekannten elektrolytischen Vorgangs mit Depolarisation möglich, welcher auf S. 37 mit den chemisch gekoppelten arbeitsleistenden photochemischen Prozessen verglichen wurde, so daß demnach auch diese zur Aufklärung der quantitativen Verhältnisse bei der chemischen Wirkung des Lichtes mehr geeignet wären, als die katalytischen Lichtreaktionen.

<sup>2)</sup> Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **96**, 373—394 (1855); **100**, 43—88, 481—516 (1857); **101**, 235—263 (1857); **108**, 193—273 (1859); Ostwalds Klassiker Nr. 34 u. 38.

<sup>3)</sup> Cruickshank, Nicholson's Journal [1] **5**, 202 (1801); zit. nach Mellor, Journ. Chem. Soc. **79**, 216 (1901).

nicht sagen, daß sie in allen Punkten klargelegt worden ist. Es seien hier einige Namen und Tatsachen aus der historischen Entwicklung unserer Kenntnisse über die photochemische Chlorknallgasvereinigung mitgeteilt, um gleichzeitig ein Bild von den Schwierigkeiten der Untersuchung eines sehr einfachen photochemischen Problems zu geben, die fast bei jeder neuen Frage wiederkehren werden.

Gay-Lussac und Thénard <sup>1)</sup>, Seebeck <sup>2)</sup>, Dalton <sup>3)</sup> stellten die Erscheinung und die Induktionsperiode fest und beobachteten die explosive Vereinigung der beiden Gase bei sehr starker Belichtung. Von Draper <sup>4)</sup> wurde der Vorgang quantitativ untersucht; er konstruierte einen besonderen Apparat, das sog. Thitonometer, mit dem er die Intensität „thitonischer“ Strahlen feststellen konnte, denen er die chemische Wirkung zuschrieb. Dasselbe bestand im wesentlichen in einem U-Rohr, dessen einer Schenkel verschlossen und das mit Salzsäure angefüllt war. Durch Elektrolyse wurde der geschlossene Schenkel mit einem Gemisch von Wasserstoff und Chlor angefüllt, das sich bei der Bestrahlung langsam vereinigte. Die gebildete Salzsäure löste sich in der Sperrflüssigkeit, deren Meniskus sich der absorbierten Gasmenge entsprechend bewegte. Draper machte auch die äußerst wichtige Beobachtung, daß bestrahltes Chlor andere Eigenschaften hat als dunkel aufbewahrtes. Und zwar fand er, daß dem Sonnenlicht ausgesetztes Chlor die Fähigkeit hat, sich danach schnell mit Wasserstoff zu vereinigen. „This quality gained by chlorine arises from its having absorbed thitonic rays, corresponding in refrangibility to the indigo. It is not a transient, but a permanent property, the rays so absorbed becoming latent and the effect lasting an unknown time.“

In diesen Sätzen bezieht sich Draper auf das von ihm ausgesprochene <sup>5)</sup> wichtige Gesetz, daß nur diejenigen Strahlen chemisch wirken können, welche auch absorbiert werden. Es ist als das Drapersche Absorptionsgesetz bekannt. Wie schon auf S. 8 mitgeteilt, ist dieselbe Tatsache schon 23 Jahre früher von Grotthuß betont worden, was jedoch Draper wahrscheinlich nicht bekannt war. Außerdem ist hier zum ersten Male eine photochemische Nachwirkung erwähnt, welche allerdings in der von Draper beschriebenen Weise niemals beim Chlorknallgas wieder aufgefunden wurde, die jedoch sicher

---

<sup>1)</sup> Gay-Lussac und Thénard, Gilberts Ann. **35**, 8 (1810).

<sup>2)</sup> Seebeck, 1810, Goethe, Farbenlehre.

<sup>3)</sup> Dalton, A New System of Chem. Philosophy **2**, 189 (1811).

<sup>4)</sup> Draper, Phil. Mag. (3) **23**, 401 (1843); **27**, 327 (1845).

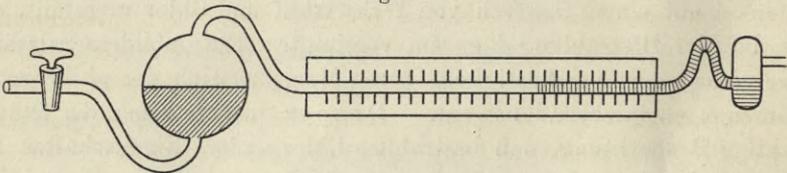
<sup>5)</sup> Draper, Phil. Mag. (3) **19**, 195 (1841).

beim Chlor vorhanden ist und bei anderen katalytischen Lichtreaktionen häufig beobachtet wurde.

Favre und Silbermann<sup>1)</sup> versuchten den Unterschied zwischen belichtetem und unbelichtetem Chlor kalorimetrisch festzustellen und fanden auch bei der Absorption in Kalilauge für das erstere eine um ca. 40 Cal. größere Wärmetönung. Von Berthelot<sup>2)</sup> wurde später die Unrichtigkeit dieser Resultate nachgewiesen, und in neuester Zeit wurde von Mellor<sup>3)</sup> gezeigt, daß weder in dieser Reaktion noch bei der Zersetzung einer Jodkaliumlösung belichtetes Chlor mit einer größeren Wärmetönung reagiert, als unbelichtetes. Jedenfalls liegt der Unterschied innerhalb der Beobachtungsfehler.

Im Jahre 1855 begannen dann die Versuche von Bunsen und Roscoe<sup>4)</sup>, die mit einer teilweise unberechtigten Polemik gegen die experimentellen Ergebnisse der Wittwerschen<sup>5)</sup> Untersuchung über

Fig. 1.



die Zersetzung des Chlorwassers im Licht eingeleitet wurden. Zunächst wurde eine Verbesserung des Draperschen Thitonometers ausprobiert. Der Grund für die nicht reproduzierbaren Angaben desselben lag vor allen Dingen an dem wechselnden Druck in dem bestrahlten Chlorknallgas, da die Flüssigkeitssäule sich in einem senkrechten Meßrohr bewegte. Bunsen und Roscoe legten daher das Skalenrohr horizontal (Fig. 1), machten es eng, so daß die Kontraktion, welche eine geringe Menge entstandene und absorbierte Salzsäure verursachte, schon eine sehr deutliche Verschiebung des in der Kapillare befindlichen Wasserfadens hervorbrachte, und erweiterten den eigentlichen Bestrahlungs- oder Insulationsraum zu einem flachen dosenförmigen Gefäß, dessen untere Hälfte mit Wasser, das mit Chlorknallgas gesättigt war, gefüllt und von außen geschwärzt war.

<sup>1)</sup> Favre und Silbermann, *Ann. ch. ph.* (3) **37**, 497 (1853).

<sup>2)</sup> Berthelot, *Ann. ch. ph.* (5) **5**, 322 (1876).

<sup>3)</sup> Mellor, *Chem. Soc.* **81**, 1280 (1902).

<sup>4)</sup> loc. cit.

<sup>5)</sup> Wittwer, *Pogg. Ann.* **94**, 597 (1853).

Sehr wesentlich war besonders die Beobachtung, daß das elektrolytische Chlorknallgas eine mit seiner Zusammensetzung sehr wechselnde Empfindlichkeit zeigte. Wenn man den Gasstrom durch den Apparat leitete, war in den ersten Stunden die Empfindlichkeit gegen Licht äußerst gering, sie steigerte sich langsam beim fortgesetzten Durchleiten und erreichte nach 3—6 Tagen in den meisten Fällen ein Maximum, welches bei verschiedenen Versuchen gut reproduzierbar war, wie durch die Prüfung des „Aktinometers“ mit einer konstant brennenden Flamme erwiesen wurde. Bunsen und Roscoe stellten fest, daß es wesentlich war, durch das lange fortgesetzte Durchleiten (es mußten durch das ca. 7 cm fassende Bestrahlungsgefäß mehr als 6 l Gas geleitet werden) zunächst Sättigung des Sperrwassers mit den Gasen zu erreichen und die Luft möglichst vollständig aus dem Apparat zu entfernen. Die Empfindlichkeit sank bei Gegenwart von nur 0,5 % Sauerstoff von 100 auf 9,7, und bei 1,3 % auf 2,7. Auch kam es sehr darauf an, daß das Verhältnis von Wasserstoff und Chlor möglichst genau 1 zu 1 war, da z. B. ein Ueberschuß von nur 0,3 % Wasserstoff die Empfindlichkeit von 100 auf 37,8 herabdrückt. Die reaktionsverzögernde Wirkung des Sauerstoffs wurde später ganz allgemein für Chlorreaktionen von Luther und Goldberg<sup>1)</sup> und von Chapman<sup>2)</sup> mit seinen Mitarbeitern festgestellt.

Die schon von den ersten Bearbeitern der Reaktion beobachtete Verzögerung der Vereinigung der Gase im Anfang der Belichtung wurde von Bunsen und Roscoe eingehend studiert. Es stellte sich dabei heraus, daß die Zeit, nach der die Verbindungsgeschwindigkeit des Gasgemisches ein Maximum erreicht hatte, sehr stark von den verschiedensten Faktoren abhing. So war diese „Induktionsperiode“ abhängig von der Länge der durchstrahlten Gasschicht und wuchs mit ihr, von der wirkenden Lichtstärke und wurde mit wachsender Lichtintensität kleiner, sie war abhängig von der Vorgeschichte des Gasgemisches in dem Bestrahlungsgefäß, und zwar war sie am größten, wenn frisches Gas belichtet wurde, und wurde kürzer gefunden, wenn eine Belichtung bis zum Induktionsmaximum schon vorhergegangen war, so daß der „Verbindungswiderstand“ durch die Vorbestrahlung teilweise aufgehoben war. Die Induktionsperiode zeigte sich auch abhängig von Zusätzen, und zwar wurde sie verlängert, wenn einem induzierten Gasgemisch etwas frisches zugesetzt wurde.

---

<sup>1)</sup> Luther und Goldberg, Z. f. phys. Ch. 56, 43 (1906).

<sup>2)</sup> Vgl. S. 53.

Sauerstoff, der das Induktionsmaximum (die Empfindlichkeit) stark herabsetzt, verkürzt dagegen die Induktionsperiode, und zwar ist eine solche bei Gegenwart von nur 1,3 % Sauerstoff überhaupt nicht mehr zu bemerken, und das Gasgemisch reagiert vom Anfang der Bestrahlung an mit konstanter, allerdings sehr geringer Geschwindigkeit.

Die interessante Induktionserscheinung wurde nach Bunsen und Roscoe noch vielfach untersucht; speziell beschäftigte sich Pringsheim<sup>1)</sup> damit und nahm an, daß bei Gegenwart von Sauerstoff intermediär gebildetes Unterchlorigsäureanhydrid bei der Erscheinung beteiligt war. Mellor<sup>2)</sup> wies jedoch neuerdings nach, daß  $\text{Cl}_2\text{O}$  und auch unterchlorige Säure die Induktionsperiode nicht beeinflussen.

Die ganzen quantitativen Erscheinungen der Induktion, ihre Abhängigkeit von rein äußerlichen Umständen, das Wiederauftreten, nachdem das Gasgemenge im Dunkeln gehalten war, machen es sehr wahrscheinlich, daß man es hier mit gar keiner spezifischen photochemischen Erscheinung zu tun hat, und van't Hoff<sup>3)</sup> ist sogar der Ansicht, daß eine Induktionsperiode nicht das charakteristische Merkmal eines einfachen chemischen Vorgangs sein kann, und daß ihr Vorhandensein nur ein Anzeichen dafür ist, daß eine wesentliche Vorsicht außer acht gelassen worden ist. Von diesem Standpunkt aus untersuchten in neuester Zeit Burgeß und Chapman<sup>3)</sup> die Abhängigkeit der Induktionsperiode von Verunreinigungen, die in den Sperrflüssigkeiten vorhanden und durch Undichtheiten der Hähne usw. eingedrungen sein könnten. Dabei stellten sie fest, daß eine wäßrige Lösung von Chlorcalcium, Bromwasser, Chlorwasser usw. nach dem Auskochen aktiv war, d. h. wenn sie als Sperrwasser in einem Chlorknallgasaktinometer verwendet wurde, war die Induktionsperiode stark abgekürzt. Sauerstoff verändert den Verlauf der Induktion nicht, sondern verringert nur die Lichtempfindlichkeit, so daß das Maximum früher erreicht wird, was auch schon Bunsen und Roscoe beobachtet hatten. Auch die verschiedensten Oxydationsmittel: Salpetrige Säure, Salpetersäure, Zinnchlorid, Wasserstoffsperoxyd, Kaliumpermanganat und Königswasser haben keinen besonderen Einfluß auf die Induktionsperiode. Dagegen verlängerten sie die geringsten Spuren Ammoniak außerordentlich, und bei sehr kleinen Mengen ist die Dauer der Induktionszeit der Ammoniakmenge proportional. Auch organische Stickstoffverbindungen, wie Eiweiß, haben einen ähnlichen Effekt.

<sup>1)</sup> Pringsheim, Wied. Ann. **32**, 384 (1887).

<sup>2)</sup> Mellor, Chem. Soc. **81**, 1293 (1902).

<sup>3)</sup> Zitiert nach Burgeß und Chapman, Chem. Soc. **89**, 1402 (1906).

Man kann sich nun vorstellen, daß in den ersten Stadien der Belichtung die Verunreinigungen durch das Chlor aus dem Gasraum entfernt werden, bis ein stationärer Zustand der Nachlieferung derselben aus dem Sperrwasser und von den Gefäßwänden eingetreten ist; dann ist das Induktionsmaximum erreicht. Beim Verdunkeln reichern sich die verzögernden Bestandteile wieder an, und bei nachfolgender Belichtung müssen diese erst allmählich wieder verschwinden, das Gas muß also von neuem induziert werden. Hieraus erklärt sich die Abhängigkeit der Induktionsperiode von den vorher aufgezählten Einflüssen. Offenbar werden die verzögernden Verunreinigungen besonders an den Wänden des Bestrahlungsgefäßes festgehalten, denn es gelang Burgeß und Chapman bei Verwendung eines möglichst einfachen Aktinometers aus Quarzglas, dessen Oberfläche weder Gas- noch Flüssigkeitshäute in merklicher Weise absorbiert, und das mit aktivem ausgekochtem Wasser als Sperrflüssigkeit gefüllt war, die Induktionsperiode vollständig zum Verschwinden zu bringen. Nach einer ganz kurzen Induktionsperiode im Anfang bewegte sich in wochenlang durchgeführten Versuchen bei erneuter Bestrahlung der Index sofort mit der maximalen Geschwindigkeit. Die allerdings sehr häufig bei photochemischen Versuchen auftretende Induktion ist demnach für dieselben nicht charakteristisch.

Sehr wahrscheinlich ist auch die photochemische Extinktion, eine andere Erscheinung, die Bunsen und Roscoe als Erste beobachteten, nicht in dem Maße photochemisch charakteristisch, wie es bei der Entdeckung den Anschein hatte. Bunsen und Roscoe prüften mit ihrem Aktinometer die optischen Gesetze für die chemisch wirkenden Strahlen und fanden, daß das Entfernungsgesetz für die Lichtschwächung, das Reflexionsgesetz und auch das Beer-Lambertsche Absorptionsgesetz für Farbstofflösungen und auch für das absorbierende Chlorgas gültig sind. Wenn aber das Licht eine Schicht von Chlorknallgas zu durchstrahlen hatte, so war die Absorption größer, als sich aus dem Chlorgehalt berechnen ließ. Hiernach schien es, als ob das Licht bei Leistung chemischer Arbeit stärker absorbiert wurde als bei rein optischer Absorption, und als ob eben diese Differenz den in chemische Arbeit umgesetzten Lichtanteil bedeutet. Bei einer Leuchtgasflamme entsprach der photochemische Extinktionskoeffizient ca.  $\frac{1}{3}$  der gesamten absorbierten Lichtmenge, bei dem vom Zenit eines wolkenlosen Himmels reflektierten Licht nur ca.  $\frac{1}{6}$ .

Nach den im Anfang gemachten Voraussetzungen für das Zustandekommen einer katalytischen Lichtreaktion ist es allerdings selbst-

verständlich, daß ein Teil der eingestrahnten Lichtenergie bei der photochemischen Bildung des Lichtkatalysators in Form von chemischer Energie aufgespeichert wird. Es ist jedoch höchst unwahrscheinlich, daß diese Mehrabsorption für den großen Betrag der chemischen Extinktion verantwortlich zu machen ist. Pringsheim<sup>1)</sup> versuchte die stärkere Absorption in dem reagierenden Gasgemisch rein chemisch zu erklären und nahm an, daß bei dem komplexen Verlauf der Reaktion in Gegenwart von Wasser intermediär irgendwelche Chloroxyde entstehen, welche stärker absorbieren als das reine Chlorwasserstoffgemisch. Die photochemische Extinktion wäre demnach nicht die Ursache, sondern die Folge der chemischen Veränderung.

Sehr interessante Versuche wurden zu dieser Frage von Burgeß und Chapman angestellt, welche die Durchlässigkeit für die aktinischen Strahlen durch Chlorknallgas und durch ein Gemisch von gleichen Volumen Chlor und Luft untersuchten. Die Bewegung des Wasserindex in dem dahinter angebrachten Aktinometer war in beiden Fällen praktisch die gleiche. Etwas spezifisch Photochemisches ist demnach die photochemische Extinktion ebenso wenig wie die Induktion, da sie sich vermeiden läßt. Die tatsächlich beobachtete größere Extinktion des Chlorknallgases scheint dagegen an der stärkeren optischen Absorption irgendeiner Substanz zu liegen, die in feuchtem Chlor entsteht. Dies geht aus Versuchen von Cordier<sup>2)</sup> und Mellor<sup>3)</sup> hervor, welche fanden, daß sowohl Chlorsilber als auch Chlorknallgas hinter trockenem Chlor durch Licht verändert wurden, hinter einer Schicht von feuchtem dagegen nicht.

Auch bei anderen katalytischen photochemischen Reaktionen wurden keine sicheren Anzeichen für die Existenz einer wahren photochemischen Extinktion gefunden, welche häufig durch die veränderte Absorption in dem durch das Licht chemisch veränderten System vorgetäuscht wird. So konnte Eder<sup>4)</sup> bei der von ihm entdeckten photochemischen Reaktion zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat eine starke Extinktion beobachten. Es ist jedoch in neuester Zeit von Winther<sup>5)</sup> in einer sehr sorgfältigen Untersuchung nachgewiesen worden, daß die reine Edersche Lösung überhaupt keine merkliche

---

<sup>1)</sup> Pringsheim, Wied. Ann. **32**, 384 (1887).

<sup>2)</sup> Cordier, Monatshefte **21**, 660 (1900).

<sup>3)</sup> Mellor, Chem. Soc. **81**, 1280 (1902).

<sup>4)</sup> Eder, Sitz.-Ber. d. Wiener Akademie 1879; Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse II, 14.

<sup>5)</sup> Chr. Winther, Z. f. wiss. Phot. **8**, 237 (1910).

Absorption für die in Betracht kommenden Strahlen hat, und daß die trotzdem vorhandene Lichtempfindlichkeit nur auf der Anwesenheit geringer Mengen Ferriionen beruht (S. 65). Auch bei einer anderen lichtempfindlichen Chlorreaktion, bei der Zersetzung von Ozon bei Gegenwart von bestrahltem Chlor konnte Weigert<sup>1)</sup> keine photochemische Extinktion nachweisen. Offenbar ist die Menge der in einem photochemischen Prozeß aufgespeicherten Lichtenergie bei einer kalalytischen Lichtreaktion überhaupt nicht oder nicht durch das einfache Vergleichen der optischen Absorptionen zu bestimmen.

Eine sehr interessante Komplikation der Chlorknallgasreaktion wurde von Draper entdeckt. Wenn man nämlich ein empfindliches Gasgemenge ganz kurz belichtet, etwa durch einen elektrischen Funken, so findet eine plötzliche und starke Ausdehnung statt, der Flüssigkeitsfaden stellt sich aber danach wieder auf seiner Anfangsstellung ein. Es hat sich demnach keine Salzsäure gebildet. Die Erscheinung hat den Namen „Drapereffekt“ erhalten. Pringsheim fand, daß es für die Intensität dieses „Drapereffekts“ notwendig war, das Gasgemisch vorher durch Bestrahlung zu induzieren; das Induktionsmaximum kann jedoch auch durch eine Anzahl von Momentanbelichtungen erreicht werden. Mellor und Anderson<sup>2)</sup> beobachteten, daß Sauerstoff den Drapereffekt verhinderte, und daß er in reinem Chlor oder in einem Gemisch von Chlor und  $N_2$ , Luft,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  nicht zu bemerken war. Außerdem bildete sich in mehreren aufeinander folgenden Momentanbelichtungen eine merkliche Menge Salzsäure, so daß der Drapereffekt nichts anderes ist als eine schwache Chlorknallgasexplosion. Die starke Ausdehnung ist durch die Erhitzung der Gasmasse durch die Reaktionswärme verursacht. Burgeß und Chapman beobachteten, daß der Drapereffekt stärker auftrat, wenn das mit „aktivem“ Wasser (vgl. S. 48) gefüllte Gefäß vor der Funkenbelichtung geschüttelt wurde. In diesem Fall bildete sich im Innern des Bestrahlungsgefäßes eine Wolke. Es folgt hieraus, daß bei der Erwärmung außer der Reaktionswärme auch noch die Kondensationswärme der entstandenen Salzsäure in Betracht kommt. Wenn die Kondensation auf den Nebeltröpfchen der Wolke stattfindet, kann sie weniger leicht nach außen abgegeben werden, als wenn dies auf den feuchten Gefäßwänden geschieht; die Erwärmung und also auch die Ausdehnung des Gases sind stärker.

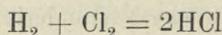
---

<sup>1)</sup> F. Weigert, Z. f. Elektrochem. **14**, 591 (1908).

<sup>2)</sup> Mellor und Anderson, Chem. Soc. **81**, 414 (1902).

Bei sehr intensiven kurzen Belichtungen tritt auch in Chlor allein eine plötzliche Ausdehnung ein. Diese Erscheinung wurde von Budde<sup>1)</sup> zuerst beobachtet und ist später als „Buddeeffekt“ bezeichnet worden. Wie von Baker<sup>2)</sup> gezeigt wurde, finden der Buddeeffekt und der Drapereffekt in vollkommen trockenen Gasen nicht statt, und nach den Versuchen von Mellor<sup>3)</sup> scheint auch der erstere eine reine Wärmewirkung durch die absorbierten Strahlen zu sein, die stärker in dem undurchsichtigen feuchten Chlor auftritt als in trockenem.

Die Mitwirkung des Wassers zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen bei der photochemischen Vereinigung des Chlorknallgases wurde schon mehrmals erwähnt. Es fragt sich nun, ob Feuchtigkeit zum Verlauf der Reaktion unbedingt nötig ist, oder ob sie nur wie bei so vielen Gasreaktionen (z. B. bei der Vereinigung des Kohlenoxydknallgases) die Geschwindigkeit vergrößert. Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Die Messungen müssen auf andere Weise ausgeführt werden wie die bis jetzt beschriebenen, welche auf der Absorption der entstandenen Salzsäure durch Wasser beruhen und durch einfache Messung der Kontraktion sowohl die gesamte photochemische Wirkung als ihren zeitlichen Verlauf festzustellen gestatten. Bei Abwesenheit flüssigen Wassers verläuft die Reaktion



ohne Volumverminderung und die Veränderung kann nur auf gasanalytischem Wege bestimmt werden. So stellten Baker<sup>4)</sup> und später Mellor und Russel<sup>5)</sup> fest, daß scharf getrocknete Gase sich im Licht sehr langsam vereinigen. Wenn Chlor und Wasserstoff getrennt 9 Monate lang über Phosphorpentoxyd aufbewahrt waren, so vereinigten sie sich nach der Mischung durch einen kleinen elektrischen Funken unter Explosion, beim Erwärmen bis auf 450° bis zu 80%, beim 3tägigen Liegen in heller Sonne jedoch nur zu 30%. Es wäre interessant, ob durch noch schärferes Wasserentziehen die Vereinigung der beiden Gase überhaupt verhindert werden kann.

Man sieht hieraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht durch die Gegenwart von Feuchtigkeit sehr stark vergrößert wird, und Mellor<sup>6)</sup> nimmt zur Erklärung dieses Umstandes ganz allgemein die

1) Budde, Pogg. Ann. **144**, 213 (1871); Ergbd. **6**, 477 (1873).

2) Baker, British Assoc. Rep. 1894, S. 493.

3) Mellor, Chem. Soc. **81**, 1291 (1902).

4) Baker, Chem. Soc. **65**, 611 (1894).

5) Mellor und Russel, Chem. Soc. **81**, 1279 (1902).

6) Mellor, Chem. Soc. **81**, 1293 (1902).

Bildung einer Additionsverbindung ( $x \text{Cl}_2$ ,  $y \text{H}_2\text{O}$ ,  $z \text{H}_2$ ) an, welche als Zwischensubstanz die Vereinigung des Chlorknallgases katalysiert. Sehr interessant sind die Beobachtungen von Bevan<sup>1)</sup>, C. T. R. Wilson<sup>2)</sup> und Burgeß und Chapman, welche die Lichtempfindlichkeit des Chlorknallgases in Beziehung zu Nebelbildungen setzen, die in dem bestrahlten Gasgemisch und auch in bestrahltem feuchtem Chlor bei plötzlicher Expansion auftreten. Da im Dunkeln die Kondensation erst bei einer stärkeren Ausdehnung des Gases eintritt als im Licht, so ist die Bildung irgendwelcher Kondensationskerne durch die Bestrahlung sehr wahrscheinlich gemacht. Während jedoch z. B. Wilson fand, daß in einem bis zum Induktionsmaximum belichteten Chlorknallgasaktinometer nach der Expansion und Wolkenbildung die Aktivität verschwunden war, so daß das Gas von neuem aktiviert werden mußte, konnten Burgeß und Chapman diese Beobachtung nicht bestätigen. Sie fanden vielmehr nach dem Niederschlagen der Nebelkerne dieselbe Aktivität und nehmen daher an, daß die hypothetischen Zwischenkörper der Reaktion nicht als Kondensationskerne wirken können. Die Nebelbildung in feuchtem Chlor, die bei dem Dampfstrahlversuch auch von Weigert<sup>3)</sup> beobachtet wurde, findet erst bei viel intensiveren Bestrahlungen statt, als beim Chlorknallgas. Dies ist jedoch dadurch zu erklären, daß die entstehende Salzsäure durch ihre größere Löslichkeit in Wasser den Dampfdruck stärker erniedrigt, als gelöstes Chlor und Wasserstoff. Ueber die Substanz der Kondensationskerne kann daher noch nichts ausgesagt werden, und sie unterscheiden sich wahrscheinlich nach Burgeß und Chapman nicht wesentlich von den auch unter anderen Umständen durch Bestrahlung gebildeten Nebelkernen. Ueber eine andere Auffassung der Wirksamkeit von Kondensationskernen bei photochemischen Reaktionen soll weiter unten gesprochen werden.

Außer dieser Steigerung der Lichtempfindlichkeit durch Feuchtigkeit ist die Verringerung derselben durch Sauerstoff von Interesse. Die schon von Bunsen und Roscoe aufgefundene Tatsache der schwierigen Reproduzierbarkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bestrahlung mit einer konstanten Lichtquelle ist im wesentlichen durch Verunreinigungen mit Sauerstoff begründet. Die Erscheinung wurde von Chapman und Mac Mahon<sup>4)</sup> sehr eingehend untersucht, und

<sup>1)</sup> Bevan, Proc. Roy. Soc. **72**, 5 (1903).

<sup>2)</sup> C. T. R. Wilson, zit. nach Burgeß und Chapman.

<sup>3)</sup> Weigert, Ann. d. Physik **24**, 250 (1907).

<sup>4)</sup> Chapman und Mac Mahon, Chem. Soc. **95**, 135, 959 (1909).

zwar konnten sie durch möglichste Befreiung des Chlorknallgases von Sauerstoff Lichtempfindlichkeiten erzielen, welche noch die von Bunsen und Roscoe beobachteten übertrafen. Bei sehr kleinen Sauerstoffpartialdrucken ist die Lichtempfindlichkeit  $S$  dem Sauerstoffgehalt  $(O)$  umgekehrt proportional, so daß bei konstantem Gehalt an Wasserdampf die Beziehung gilt:

$$(O) \cdot S = \text{Konst.}$$

Hieraus wäre zu folgern, daß die Empfindlichkeit in einem absolut sauerstofffreien Chlorknallgas unendlich groß wird, was jedoch nicht sehr wahrscheinlich ist. Auch die von Bunsen und Roscoe beobachteten Verzögerungen bei Gegenwart von etwas überschüssigem Wasserstoff sind im wesentlichen auf Spuren von gleichzeitig eingeführtem Sauerstoff zurückzuführen.

Eine Erklärung für die starke Verzögerung ist noch nicht mit Sicherheit zu erbringen. Chapman und Mac Mahon nehmen an, daß das eingestrahelte Licht teilweise in wirksame Energie der Chlormoleküle übergeht, und daß ein Verzögerer diese wirksame Energie entläßt, wodurch das Chlor seine Fähigkeit verliert, sich mit Wasserstoff zu vereinigen. Diese Theorie scheint jedoch anfechtbar zu sein. Die Erscheinungen der negativen Katalyse, in diesem Fall also einer negativen Lichtkatalyse, sind nach den Versuchen von Titoff<sup>1)</sup> im homogenen System stets auf die Entfernung eines positiven Katalysators zurückzuführen. Da der Katalysator bei den katalytischen Lichtreaktionen stets nachgeliefert wird, so ist es nicht zu verstehen, wie nur minimale Spuren von Sauerstoff imstande sein können, eine dauernde verzögernde Wirkung auszuüben. Dies ist jedoch verständlich, wenn man den Lichtkatalysator als heterogen annimmt, da es bekannt ist, daß die Wirksamkeit selbst großer Mengen eines heterogenen Katalysators, wie z. B. Platinschwamm, durch geringe Mengen eines „Giftes“ auf ein Minimum herabgedrückt werden kann. Der Sauerstoff würde demnach die Wirksamkeit des heterogenen Lichtkatalysators vergiften.

Neben der Chlorknallgasvereinigung, bei deren Untersuchung eine Fülle von interessanten photochemischen Erscheinungen aufgefunden worden ist, sind noch eine Reihe von anderen photochemischen Chlorreaktionen bekannt, deren Mechanismus sich leicht unter der Voraussetzung erklären läßt, daß primär in dem bestrahlten Chlor ein Katalysator gebildet wird, der dann seinerseits die eigentliche gemessene

<sup>1)</sup> Titoff, Z. f. phys. Chem. **45**, 641 (1903).

rein chemische Reaktion beschleunigt. Da jedoch das aus Chlor + Licht entstandene Produkt, dessen chemische Natur vorläufig unaufgeklärt ist, chemisch offenbar wie das Chlor selbst reagiert, so verschwindet es während der Reaktion. Mit dem Einsetzen der Bestrahlung beginnt daher die chemische Reaktion und mit der Verdunkelung hört sie auf.

Von diesem Standpunkt aus ist die schon mitgeteilte Beobachtung von Draper, daß vorbelichtetes Chlor seine größere Aktivität eine „unbekannte Zeit“ lang beibehält, nicht recht verständlich, und die Nachprüfung hat ja auch ergeben, daß diese Nachwirkung nicht existiert. Wie jedoch Mellor <sup>1)</sup> in neuester Zeit durch sehr exakte Versuche nachgewiesen hat, existiert eine Nachwirkung anderer Art bei belichtetem Chlor. Vorbelichtetes oder auch vorher der stillen elektrischen Entladung ausgesetztes Chlor verkürzt bei seiner nachträglichen Vereinigung mit Wasserstoff in einem Bunsen-Roscoeschen Aktinometer die Induktionsperiode bedeutend. Das Induktionsmaximum, also die Lichtempfindlichkeit der Chlorknallgasreaktion, ist jedoch unabhängig von der Vorbehandlung des Gases. Wenn der Wasserstoff auf die gleiche Weise vorbehandelt war, konnte kein Effekt beobachtet werden. Mellor <sup>2)</sup> konnte auch feststellen, daß diese Wirkung der Vorbestrahlung des Chlors nur eine kurze Zeit anhält und mit der Zeit nach einem Exponentialgesetz abnahm.

Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß Chlor durch die Absorption der chemisch wirkenden Strahlen in einen aktiven Zustand versetzt worden ist, und man nimmt vielfach an, daß das durch längere Belichtung immer von neuem aktivierte Gas dadurch die Fähigkeit gewonnen hat, mit anderen Substanzen energischer zu reagieren. So kann man die Lichtbeschleunigung bei der Vereinigung von Chlor mit Kohlenoxyd erklären, die von Davy <sup>3)</sup> zuerst beobachtet wurde, und dann von Dyson und Harden <sup>4)</sup>, Wilderman <sup>5)</sup> und Weigert <sup>6)</sup> quantitativ untersucht wurde, die noch wenig studierte Vereinigung von Chlor und Schwefeldioxyd, von Chlor mit den Kohlenwasserstoffen Methan, Acetylen usw., mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol, Toluol und Xylol, mit Essigsäure usw.

In den letzten genannten Fällen wurden von Luther und Gold-

---

<sup>1)</sup> Mellor, Chem. Soc. **20**, 140 (1904).

<sup>2)</sup> Mellor, Chem. Soc. **20**, 196 (1904).

<sup>3)</sup> Davy, Phil. Trans. **144**, 1812.

<sup>4)</sup> Dyson und Harden, Chem. Soc. **83**, 201 (1903).

<sup>5)</sup> M. Wilderman, Z. f. phys. Chem. **42**, 259 (1903).

<sup>6)</sup> Weigert, Ann. d. Physik **24**, 55 (1907).

berg<sup>1)</sup> Verzögerungen durch Sauerstoff beobachtet und daraufhin die Allgemeinheit der Sauerstoffhemmung von Photochlorierungen ausgesprochen. Nach Bruner<sup>2)</sup> sind auch die analogen Photobromierungen sauerstoffempfindlich. Luther und Goldberg nehmen an, daß der Sauerstoff bei der Bestrahlung verschwindet und führen auch die Aktivierung des Chlors durch Vorbestrahlung auf Sauerstoffverbrauch zurück.

Bei der Untersuchung des Gleichgewichts der Phosgendissoziation im Licht bei ca. 500<sup>0</sup> konnte Weigert<sup>3)</sup> die für katalytische Reaktionen charakteristische Tatsache feststellen, daß nicht nur die Phosgenbildung, bei der das aktivierte Chlor verschwindet, sondern auch die Dissoziation, bei der es entsteht, durch Licht beschleunigt wird. Dieser letztere Vorgang hat also mit einer größeren Reaktionsfähigkeit eines „aktiveren“ Chlors nichts zu tun. Er steht aber doch mit der Lichtabsorption des Chlors in Zusammenhang, denn das Phosgen selbst absorbiert nur die äußersten ultravioletten Strahlen, welche, da in Glasgefäßen gearbeitet wurde, nicht in das Glas eindringen konnten.

Die Dissoziation des  $\text{COCl}_2$  ist demnach unter diesen Bedingungen ein nicht lichtempfindlicher Vorgang, der durch das nicht beteiligte lichtabsorbierende Chlor beschleunigt wird. Es liegt also eine optische Sensibilisation für eine einfache Gasreaktion vor, wie sie für photographische Platten schon lange bekannt ist (Vogel, Näheres vgl. S. 69), die durch zugesetzte Farbstoffe für Spektralgebiete empfindlich gemacht werden können, deren Strahlen vom Bromsilber nicht absorbiert werden.

Auf analoge Weise kann die Vereinigung von Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser, mit Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd und die Zersetzung von Ozon durch Zusatz von Chlor für nicht ultraviolettes Licht empfindlich gemacht werden<sup>4)</sup>. Diese Versuche sind eine starke Stütze, daß primär photochemisch ein Katalysator aus dem Chlor entsteht, der in diesen Fällen aber nicht in der Reaktion selbst verschwindet. Bei der quantitativen Untersuchung der Ozonzersetzung konnte allerdings eine Nachwirkung, welche theoretisch zu erwarten wäre, nicht beobachtet werden. Es hat dies jedoch seinen Grund darin, daß offenbar die Rückverwandlung des Chlorkatalysators in nicht katalysierendes Chlor eine schnell verlaufende Reaktion ist. (Das auf

<sup>1)</sup> Luther und Goldberg, Z. f. phys. Chem. **56**, 43 (1906).

<sup>2)</sup> Bruner, Bull. Acad. Krak. 516 (1910).

<sup>3)</sup> Weigert, Ann. d. Physik **24**, 55 (1907).

<sup>4)</sup> Weigert, Ann. d. Physik **24**, 252 (1907).

S. 43 erwähnte elektrochemische Analogon der katalytischen Lichtreaktionen würde so verlaufen, wenn Anoden- und Kathodenraum nicht getrennt wären und durch Rührung für eine schnelle Neutralisation von Säure und Basis gesorgt wäre. Dann wäre nur während des Stromdurchgangs ein geringer Ueberschuß von Wasserstoffionen an der Anode vorhanden, der die Rohrzuckerinversion katalysieren kann, sofort nach dem Abstellen des Stromes ist jedoch die Lösung wieder neutral und die Wirkung hört auf.)

Die chemische Wirkung des Lichtes bei derartigen katalytischen Reaktionen kann man sich nun so vorstellen, daß primär in dem bestrahlten Gase Kerne entstehen, welche eine von selbst verlaufende chemische Reaktion in analoger Weise auslösen, wie sie übersättigten Wasserdampf zur Kondensation zu Flüssigkeitströpfchen veranlassen. Man kann diese Kerne als „Reaktionskerne“ bezeichnen, und ihre katalytische Wirksamkeit beruht offenbar in analoger Weise wie bei anderen heterogenen Katalysatoren darauf, daß die reagierenden Substanzen in größerer Dichte auf ihrer Oberfläche adsorbiert werden und daß an diesen Stellen höherer Konzentration die Reaktion dem Massenwirkungsgesetz entsprechend rascher verläuft.

Für die heterogene Natur der Lichtkatalysatoren sprechen die nebelbildenden Eigenschaften belichteter Gase, der quantitative Verlauf einiger katalytischer Lichtreaktionen und die Möglichkeit der Vergiftung durch geringe Zusätze. Außerdem ist das Verhalten der bisher beschriebenen photochemischen Gasreaktionen durchaus analog den katalytischen Lichtreaktionen in Flüssigkeiten und festen Körpern, wo die Existenz primär durch das Licht gebildeter heterogener Teilchen sowohl mittels des Ultramikroskops direkt sichtbar gemacht worden ist<sup>1)</sup>, als auch nach dem chemischen Verlauf der beobachteten Erscheinung sehr wahrscheinlich ist<sup>2)</sup>.

Die Natur des Lichtkatalysators ist natürlich von Fall zu Fall verschieden. Beim Chlor ist es nach elektrischen Beobachtungen nicht ausgeschlossen, daß er aus geladenen Ionen besteht, oder es liegen höher molekulare Komplexe vor, welche entweder unelektrisch sind oder deren elektrische Natur verschleiert ist, da sie sich mit ihrer großen Masse nur langsam im elektrischen Felde bewegen. Es konnten geringe Aenderungen der Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons bei Gegenwart von Chlor in einem starken elektrischen Felde beobachtet

---

<sup>1)</sup> The Svedberg, Siedentopf, Amann.

<sup>2)</sup> Weigert, Ber. **43**, 951 (1910).

werden, welche mit dieser Bewegung der Katalysatoren durch die Gasmasse in Zusammenhang stehen können.

Aehnliche Verhältnisse wie bei den Chlorreaktionen liegen nun bei einer ganzen Reihe von photochemischen Gasreaktionen vor, welche sich jedoch wegen der Durchlässigkeit der Reaktionsteilnehmer für das sichtbare Licht erst im äußersten Ultraviolett abspielen, das durch elektrische Funken oder die Quecksilberbogenlampe sehr kräftig geliefert werden kann. Hierzu gehört die von Regener<sup>1)</sup> und von Fräulein v. Bahr<sup>2)</sup> studierte Ozonersetzung, wo offenbar der Autokatalysator aus dem Ozon selbst photochemisch entsteht. Bei der von Coehn<sup>3)</sup> untersuchten Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefelsäureanhydrid und des Wasserstoffs zu Wasser entsteht der Katalysator offenbar aus Sauerstoff, vielleicht bildet sich auch zuerst Ozon, das dann den eigentlichen Katalysator liefert. Der Ozonkatalysator scheint sogar in analoger Weise wie der Chlorkatalysator durch Zusätze in seiner Wirksamkeit gehemmt zu werden. In diesem Fall ist jedoch das Kohlenoxyd der Verzögerer. Chapman, Chadwick und Ramsbottom<sup>4)</sup> fanden nämlich, daß bei der Bestrahlung von trockenem Sauerstoff im stationären Zustand höchstens 3,5 % Ozon gebildet wurden; wenn dagegen Kohlenoxydknallgas derselben Quarzquecksilberlampe ausgesetzt war, entstanden 19 % Ozon und nur ca. 10 % Kohlendioxyd. Kohlenoxyd hat demnach die katalytische Wirkung auf die Ozonersetzung und die Kohlensäurebildung verhindert. Im feuchten Zustande bestrahlt war die Katalyse energischer, und es wurden nur 1 % Ozon und 28 % Kohlendioxyd bei der Bestrahlung erhalten. Die Feuchtigkeit wirkt auch hier beschleunigend (vgl. S. 52).

Neben den zuletzt erwähnten Oxydationen im gasförmigen System, welche sich nur im ultravioletten Licht mit merklicher Geschwindigkeit abspielen, sind die zahlreichen Lichtoxydationen in Flüssigkeiten und festen Schichten zu erwähnen, welche wahrscheinlich alle zu derselben Klasse von katalytischen Lichtreaktionen gehören.

Von anorganischen Reaktionen sei hier nur die Oxydation der Jodionen in saurer Lösung durch Luftsauerstoff angeführt. Da dieser Prozeß ebenso wie die photochemische Chlorknallgasvereinigung und die Edersche Reaktion zu aktinometrischen Versuchen verwendet wird, so wurde ihre quantitative Untersuchung mehrfach durchgeführt

<sup>1)</sup> E. Regener, Ann. d. Physik **20**, 1037 (1906).

<sup>2)</sup> Eva v. Bahr, Ann. d. Physik **33**, 598 (1910).

<sup>3)</sup> Coehn und Becker, Z. f. phys. Chem. **70**, 88 (1909).

<sup>4)</sup> Chapman, Chadwick, Ramsbottom, Journ. Chem. Soc. **91**, 942 (1907).

(Leeds<sup>1)</sup>, de Hemptinne<sup>2)</sup>, Hartley<sup>3)</sup>, Pinnow<sup>4)</sup>, Straub<sup>5)</sup>, Gomberg<sup>6)</sup> und Plotnikow<sup>7)</sup>. Da der Prozeß im Dunkeln in gleicher Weise wie im Licht, jedoch mit erheblich kleinerer Geschwindigkeit stattfindet, liegt eine katalytische Lichtreaktion vor. Außerdem ist ihre Geschwindigkeit von der Natur der Säure und von Beimengungen wie Kupfersulfat, Chinin, Akridinsalzen, Aeskulin, Chloroform und Aether abhängig. Von Plotnikow wurde die interessante Tatsache aufgefunden, daß die chemisch wirksamen Strahlen (die blauen und in geringem Maße die violetten Linien des Quecksilberbogens) von der reagierenden Lösung praktisch unabsorbiert durchgelassen werden. Nur ein äußerst geringer Bruchteil der eingestrahnten Lichtenergie wird also zur Bildung des Katalysators verbraucht. Die Reaktion ist daher außerordentlich lichtempfindlich, ein weiteres Anzeichen für das Vorliegen einer typischen katalytischen Lichtreaktion.

Die quantitative Untersuchung hat gezeigt, daß unter gleichen Bedingungen der Konzentrationen des Jodsalzes, der Säure und des Sauerstoffs die Geschwindigkeit der Jodabscheidung im Licht proportional der Lichtintensität ist. Die Reaktion ist also unter den S. 3 gemachten Voraussetzungen, welche natürlich für alle Aktinometerreaktionen gelten, zur Lichtmessung geeignet. Dies gilt jedoch nur für tiefe Temperaturen, wo die additiv über die Reaktion im Licht sich superponierende Dunkelreaktion langsam verläuft, und für geringe Konzentrationsunterschiede der reagierenden Bestandteile, wie besonders aus den Versuchen von Plotnikow hervorgeht, der den Einfluß der Konzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt hat.

Wie aus den Absorptionsverhältnissen der reagierenden Stoffe hervorgeht, ist bei allen derartigen Lichtoxydationen in Lösungen der oxydable Körper lichtempfindlich und nicht der Sauerstoff, welcher in den hier in Betracht kommenden dünnen Schichten das wirksame Licht so gut wie gar nicht absorbiert. Man kann sich danach vorstellen, daß durch die Bestrahlung in der lichtempfindlichen Substanz Reak-

---

<sup>1)</sup> Leeds, Phot. News 1879, 228; Phil. Mag. (5) **10**, 89 (1880); Chem. News **42**, 147, 280 (1880); Pharm. Trans. (3) **9**, 1017 (1880).

<sup>2)</sup> de Hemptinne, Z. f. phys. Chem. **26**, 728 (1898).

<sup>3)</sup> Hartley, Proc. Chem. Soc. 1892, 88.

<sup>4)</sup> Pinnow, Ber. **34**, 2828 (1901).

<sup>5)</sup> Straub, Arch. f. exp. prakt. Pharm. **1904**, 837.

<sup>6)</sup> Gomberg, Ber. **35**, 1833 (1902).

<sup>7)</sup> Plotnikow, Z. f. phys. Chem. **58**, 214 (1907).

tionskerne entstehen, an denen sich der Sauerstoff in starker Verdichtung kondensiert, so daß der Effekt dieser Lichtoxydation ähnlich ist, als wenn man mit Sauerstoff von sehr starkem Druck arbeitet. (Man kann sich den Effekt auch so vorstellen, daß durch die Bestrahlung der lichtempfindliche Stoff ein besseres Reduktionsmittel wird.) Bei derartigen Vorgängen lagert sich gern der Sauerstoff zuerst in einer wasserstoffsuperoxydartigen Bindung an, so daß intermediär Substanzen mit peroxydartigen Eigenschaften entstehen. So konnte Richardson<sup>1)</sup> bei der photochemischen Oxydation von Oxalsäure, Aether und Amylalkohol Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, was von Jorissen<sup>2)</sup> und Bacon<sup>3)</sup> bestätigt wurde. Peroxydartige Reaktionen sind bei Oxydation von organischen Stoffen häufig beobachtet worden. Es handelt sich hier um Autoxydationen, die durch die Bestrahlung beschleunigt werden. So verhalten sich Kohlenwasserstoffe, besonders solche mit einer Aethylenbindung, Terpentinöl und Leinöl, dessen photochemisches Verhalten von Fahrion<sup>4)</sup> und später von Genthe<sup>5)</sup> eingehend untersucht worden ist. Durch Vorbestrahlung des Leinöls mit starkem Lichte erhält es die Eigenschaft, sich danach an der Luft schneller zu oxydieren und zu trocknen. Diese photochemische Herstellung schnelltrocknender Oele ist eine der wenigen technischen Anwendungsarten der Photochemie. Die im Licht gebildete Substanz ist ein Autokatalysator. Ob er heterogener Natur ist, ist noch nicht sichergestellt.

Die Aufzählung der überaus zahlreichen Oxydationen organischer Stoffe im Licht soll hier unterbleiben; es sollen nur einige besondere Fälle besprochen werden. So wurde von Gros<sup>6)</sup> gezeigt, daß die Oxydation der Leukobasen zu Farbstoffen durch die Bestrahlung beschleunigt wird, und außerdem konnte er auf manometrischem Wege nachweisen, daß bei der Belichtung von Farbstofflösungen der Fluoreszenzreihe Sauerstoff verbraucht wird. Daß nun die so häufig beobachtete Lichtunechtheit von Farbstoffen immer auf Oxydationen beruht, ist nicht sehr wahrscheinlich<sup>7)</sup>. Jedenfalls kommen häufig Umlagerungen und Spaltungen in Betracht, deren chemischer Charakter

<sup>1)</sup> Richardson, Z. f. phys. Chem. **15**, 505 (1894); Richardson und Fortley, ebenda **22**, 650 (1897).

<sup>2)</sup> Jorissen, Journ. de Pharm. 1897, 59.

<sup>3)</sup> Bacon, The Philippine Journ. of Sc. **5**, 281 (1910).

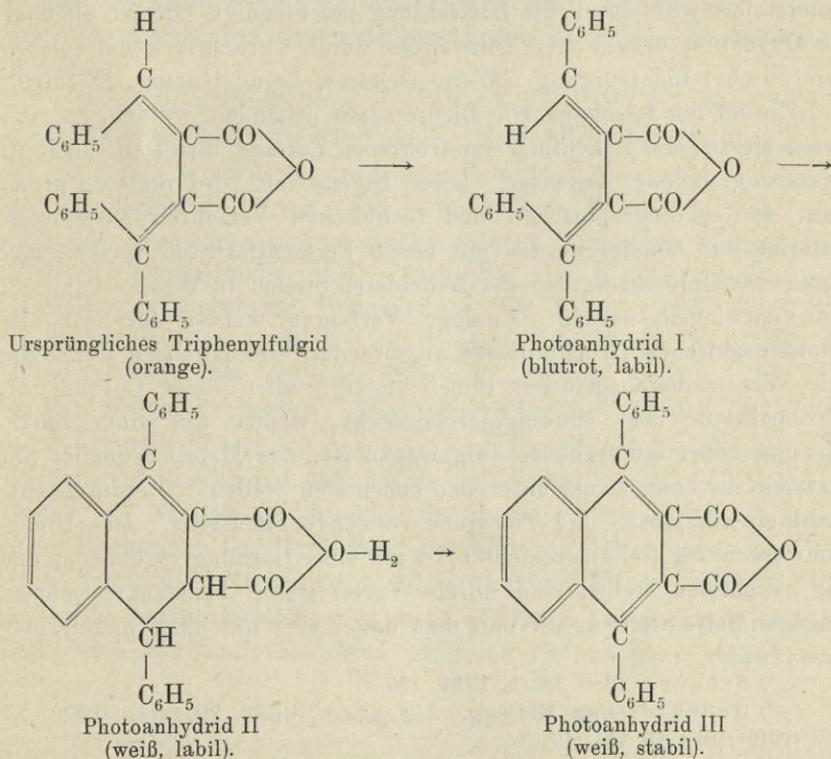
<sup>4)</sup> Fahrion, Ch. C. **1905**, I, 305.

<sup>5)</sup> Genthe, Z. f. angew. Chem. **1906**, 2087; Z. f. angew. Chem. **22**, 2095 (1909)

<sup>6)</sup> O. Gros, Z. f. phys. Chem. **37**, 157 (1901).

<sup>7)</sup> Weigert, Ber. **43**, 164 (1910).

nur in den wenigsten Fällen erkannt ist. Nur vereinzelt sind die Produkte der Lichtwirkung bei derartig komplizierten Stoffen, wie es die Farbstoffe sind, aufgeklärt. In der Farbstoffklasse der Fulgide gelang es Stobbe<sup>1)</sup> nachzuweisen, daß auf dem Wege vom ursprünglichen orangefarbenen Triphenylfulgid bis zu dem stabilen farblosen Photoprodukt zwei Zwischenprodukte zu durchlaufen waren, welche mit dem Ausgangsstoff isomer sind. Alle Teilvorgänge waren für sich lichtempfindlich mit charakteristischen Abhängigkeiten von Lichtintensität, Wellenlänge, Temperatur usw., so daß für die vollständige Untersuchung der photochemischen Eigenschaften eines Farbstoffes es nicht ausreichend ist, das Endprodukt festzustellen, sondern alle die verschiedenen arbeitspeichernden, arbeitsleistenden und katalytischen Lichtprozesse sind voneinander zu trennen und in ihrer Wechselwirkung unter dem Einfluß des Lichtes zu studieren. Die folgenden Konstitutionsformeln geben die Zwischenstufen bei der photochemischen Umwandlung des Triphenylfulgids nach Stobbe wieder.



<sup>1)</sup> Stobbe, Z. f. Elektrochem. **14**, 482 (1908).

Wesentlich ist es für die katalytische Auffassung dieser Lichtwirkungen, daß sie durch Zusätze, z. B. Jod, stark beschleunigt werden können. Aehnliche Wirkungen konnten auch Schaum<sup>1)</sup> und Gebhard<sup>2)</sup> bei der Lichtwirkung auf andere Farbstoffe beobachten. Sie betrachten den Ausbleichprozeß als einen Autoxydationsvorgang und nehmen bei dem Vorgang die Mitwirkung der Ionen des Wasserstoffsuperoxydes  $\text{OOH}'$  und  $\text{OH}'$  an (Mumm)<sup>3)</sup>. Es sind nach den Versuchen von Gebhard<sup>2)</sup> und Weigert<sup>4)</sup> peroxydartig reagierende Substanzen nachzuweisen, welche vielleicht auf diese Weise entstanden sein können. Die Oxydationsgeschwindigkeit wird durch  $\text{OH}'$ -,  $\text{NO}_3'$ - und  $\text{ClO}_4'$ -Ionen erhöht und durch  $\text{H}'$ -,  $\text{Cl}'$ -,  $\text{Br}'$  und  $\text{SO}_4''$ -Ionen verkleinert. Quantitative Untersuchungen über die Photochemie der Farbstoffe vom reaktionskinetischen Standpunkt sind nur sehr vereinzelt durchgeführt worden. Sie dürften viel zur Aufklärung der Erscheinungen beitragen.

Auch die Wirkung anderer Oxydationsmittel als des gasförmigen Sauerstoffes wird durch die Bestrahlung beschleunigt. So ist offenbar die Oxydation organischer Substanzen durch Chromsäure ein solcher katalytischer Lichtvorgang. Wenn Gelatine, Leim, Gummi, Fischleim und Eiweiß mit Lösungen von Bichromaten behandelt werden, so verlieren sie bei der Belichtung im trockenen Zustand ihre Löslichkeit in Wasser ganz oder teilweise. Diese Eigenschaft wird für eine große Zahl von photographischen und technischen Verfahren ausgenutzt. Gelatine und Gummi werden mit einem Pigmentfarbstoff versetzt und durch das Unlöslichwerden der belichteten Stellen in Wasser kann ein Bild entwickelt werden. Analoge Verfahren werden für fast alle photographischen Druckprozesse angewendet. So läßt sich durch die mit Wasser herausgelösten unbelichteten Stellen einer Chromleim-, Chromeiweiß- oder Chromgelatineschicht, welche auf einer Zink-, Messing- oder Kupferplatte aufgetragen ist, das Metall schneller mit Aetzmitteln anätzen als unter den belichteten Stellen. Hierdurch entsteht ein im Hoch- und Tiefdruck verwendbares Relief. Das Unlöslichwerden der Gelatineschichten ist mit einer Gerbung verbunden, und die belichteten Stellen sind durch Wasser wenig benetzbar, nehmen dagegen fette Stoffe an. Wenn man daher eine mit einer ungefärbten

---

<sup>1)</sup> Schaum, Eders Jahrb. **1909**, 120.

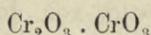
<sup>2)</sup> Gebhard, Diss. Marburg. Z. f. angew. Chem. **22**, 2484 (1909); **23**, 820 (1910); Ber. **43**, 751 (1910).

<sup>3)</sup> Mumm, Z. f. phys. Chem. **59**, 459 (1907).

<sup>4)</sup> Weigert, Ber. **43**, 951 (1910).

Chromgelatineschicht überzogene Glasplatte unter einem Negativ belichtet, so erscheint nach dem Anfeuchten beim Ueberwalzen fetter Druckfarbe ein direkt druckfähiges Positiv. Dieses Prinzip wird beim Lichtdruck, der Photolithographie, Algraphie usw. verwertet.

Nach Eder<sup>1)</sup> wird bei diesen Prozessen das Bichromat zu Chromoxyd reduziert, das mit Chromsäure zu einem Chromichromat



zusammentritt, dem die gerbenden Wirkungen auf die organische Substanz zuzuschreiben sind. Später wurde die Frage noch mehrfach behandelt, besonders von Lumière und Seyewetz<sup>2)</sup>, die es wahrscheinlich machten, daß das Chromichromat nur in geringer Menge vorhanden ist, und daß das hauptsächlichste wirksame Reduktionsprodukt des Bichromats das Sesquioxid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist.

In neuester Zeit beschäftigte sich Mayer<sup>3)</sup> vom kolloidchemischen Standpunkt mit der Lichtempfindlichkeit der Chromate, indem er die im Licht veränderte Leitfähigkeit maß, kam jedoch in bezug auf den eigentlichen Gerbungsprozeß noch zu keinem abschließenden Resultat.

Rein photochemisch ist es von Interesse, daß bei diesem so wichtigen Vorgang nicht die Chromsäure der lichtempfindliche Bestandteil ist, sondern die oxydierte organische Substanz. Dies geht erstens aus der Beobachtung hervor, daß sowohl feste Chromsäure als auch Lösungen von Chromaten in absolut reinem staubfreiem Zustand vollkommen lichtbeständig sind. Außerdem ist in der experimentell vorbildlich ausgeführten Untersuchung von Luther und Forbes<sup>4)</sup> nachgewiesen worden, daß bei der Oxydation des Chinins durch Chromsäure im Licht nur die vom Chinin absorbierten Strahlen eine chemische Wirkung ausüben. Das gelbe Chromat hat dagegen durch seine optische Absorption nur eine verdunkelnde Schirmwirkung. Es ist daher anzunehmen, daß in der belichteten organischen Substanz primär ein Katalysator entsteht, der dann die eigentliche Reaktion unter Reduktion der Chromsäure beschleunigt. Dies geht auch aus den quantitativen Resultaten von Luther und Forbes hervor.

Die photographisch verwertete Wirkung des Chromats auf die belichteten Bindemittelschichten ist demnach nur ganz indirekt mit

---

<sup>1)</sup> Eder, 1879. Eder, Photochemie, 1906, S. 176.

<sup>2)</sup> Lumière und Seyewetz, Z. f. wiss. Phot. **3**, 298 (1905).

<sup>3)</sup> H. Mayer, Z. f. phys. Chem. **66**, 33 (1909).

<sup>4)</sup> Luther und Forbes, Journ. Am. Chem. Soc. **31**, 770 (1909).

der Lichtwirkung verbunden. Aehnliches gilt offenbar auch für andere im Licht schneller oxydable Stoffe.

Ebenso wie die bisher besprochenen photochemischen Reaktionen gehört auch die durch das Licht beschleunigte Umwandlung labiler organischer Verbindungen in ihre stabilen stereoisomeren Formen zu den katalytischen Lichtreaktionen. Sehr häufig werden diese Umlagerungen durch die Gegenwart von Jod oder Brom beschleunigt. Derartige Vorgänge sind die schon erwähnte photochemische Umwandlung der Maleinsäure in die Fumarsäure, die von Wislicenus<sup>1)</sup> aufgefunden und später von Bruner<sup>2)</sup> quantitativ untersucht wurde, der Uebergang des flüssigen Isostilbens in das gewöhnliche Stilben (Wislicenus und Seeler)<sup>3)</sup>.

Diese katalytischen Lichtbeschleunigungen haben ein besonderes Interesse, weil nach den Versuchen von Störmer<sup>4)</sup> in vielen Fällen das Licht auch den umgekehrten Vorgang, die Umwandlung der stabilen Form einer ungesättigten Säure in das labile Stereoisomere zu veranlassen vermag. Dieser letzte Vorgang ist schon als eine arbeitsspeichernde photochemische Reaktion besprochen worden (S. 31), und es wird im Licht ein stationärer Zustand erreicht, der sich durch die Konkurrenz zweier photochemischer Reaktionen ergibt. Der arbeitsspeichernde Prozeß verläuft hauptsächlich im Ultraviolett. So wurde u. a. die Fumarsäure in die Maleinsäure, das Stilben in Isostilben, die stabile o-Anisyl-zimtsäure in die labile Modifikation und die Zimtsäure in die Isozimtsäure umgewandelt. Wir haben hier in der organischen Photochemie ganz analoge Lichtgleichgewichte, wie sie von Regener bei Ozon und von Coehn bei Schwefeltrioxyd, Salzsäure und Wasser beobachtet worden sind. In allen diesen Fällen ist auch die Gegenreaktion, welche unter Abnahme der freien Energie verläuft, lichtempfindlich. Die quantitative Untersuchung dieser interessanten Reaktionen ist immer mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

### Optische Sensibilisationen.

Ein optischer Sensibilisator oder ein Farbensensibilisator ist ein Stoff, welcher beim Zusatz zu irgendeinem reaktionsfähigen System dieses lichtempfindlich macht oder welcher die Empfindlichkeit eines

<sup>1)</sup> Wislicenus, Ber. **29**, Ref. 1080 (1896).

<sup>2)</sup> Bruner, Sitz.-Ber. d. Krak. Ak. d. Wiss. 192 (1910).

<sup>3)</sup> Wislicenus und Seeler, Ber. **28**, 2693 (1895).

<sup>4)</sup> Störmer, Ber. **42**, 4865 (1909); **44**, 637 (1911).

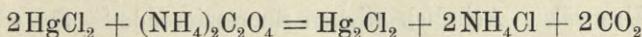
schon lichtempfindlichen Vorgangs nach anderen Wellenlängen verschiebt. Die Empfindlichkeit des sensibilisierten photochemischen Prozesses liegt immer im Gebiet der Wellenlängen, welche von dem Sensibilisator absorbiert werden. Nach dem Grotthusschen Absorptionsgesetz ist demnach bei dem primären photochemischen Prozeß der zugesetzte (meistens gefärbte) Stoff selbst chemisch beteiligt und der eigentlich beobachtete chemische Vorgang ist nur dadurch indirekt mit der Lichtwirkung verbunden. Der vollständige Reaktionsmechanismus kann in den einzelnen Fällen ein verschiedener sein, ist aber noch in keinem Fall einwandfrei aufgeklärt.

Bei den schon vorher erwähnten durch Chlorzusatz sensibilisierten Gasreaktionen, den einfachsten Vertretern dieser Vorgänge, liegt offenbar eine direkte Beeinflussung der chemischen Prozesse durch die im Licht primär gebildeten Reaktionskerne vor. Bei anderen Beispielen sind wahrscheinlich kompliziertere Verkettungen anzunehmen. Im folgenden seien einige Beispiele angeführt.

Die bisher besprochenen photochemischen Oxydationen lassen sich optisch sensibilisieren. So konnte Gros<sup>1)</sup> die Oxydation der Leukobasen durch Zusatz von Farbstoffen sensibilisieren, und von Neuberg<sup>2)</sup> wurde eine ganze Reihe sehr interessanter organischer Oxydationsprozesse durchgeführt, indem er die zu oxydierende Substanz bei Gegenwart von Uransalzen im Luftstrom belichtete.

Die Sensibilisierungen lassen sich durch die photochemische Bildung eines Katalysators aus dem zugesetzten lichtabsorbierenden Stoff erklären. Sie sind sehr häufig und es ist wahrscheinlich, daß sich jede von selbst verlaufende Reaktion, unabhängig davon, ob sie selbst lichtempfindlich ist oder nicht, sensibilisieren läßt. So fand Gros, daß die Edersche Reaktion durch Farbstoffe der Fluoreszeinreihe im Licht sehr stark beschleunigt wird. Jodlbauer und Tappeiner<sup>3)</sup> glaubten, daß die Wirkung nur auf fluoreszierende Farbstoffe beschränkt ist.

Daß der Vorgang jedoch auch durch andere gefärbte Stoffe beeinflusst werden kann, geht aus den neuen Versuchen von Winther<sup>4)</sup> hervor, der feststellte, daß die eigentliche Edersche Reaktion



1) O. Gros, loc. cit.

2) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 305 (1908).

3) Jodlbauer und Tappeiner, Ber. **38**, 2602 (1906).

4) Winther, Z. f. wiss. Phot. **7**, 409 (1909).

nicht lichtempfindlich ist, und daß die Lichtempfindlichkeit im wesentlichen auf der Gegenwart der nicht fluoreszierenden Ferriionen beruht<sup>1)</sup>. Diese werden im Licht zu Ferroionen reduziert und beim Ablauf dieses Reduktionsprozesses wird die Oxydation des Oxalsäurerestes durch Quecksilberchlorid mitgenommen.

Eine ähnliche photokatalytische Beeinflussung wurde kürzlich von Bruner<sup>2)</sup> nachgewiesen. Die Umlagerung der Maleinsäure in die Fumarsäure wird durch Licht beschleunigt und durch die Gegenwart von Brom optisch sensibilisiert. Nun wird auch die Anlagerung des Broms an die ungesättigten Säuren im Lichte beschleunigt, und durch diesen sich schnell abspielenden Vorgang wird die eigentliche beobachtete stereochemische Umlagerung mitgenommen.

Offenbar erklärt die Annahme dieser katalytischen Koppelung einer sich schnell abspielenden chemischen oder photochemischen Reaktion mit einem anderen rein chemischen Vorgang die photochemischen Katalysen und Sensibilisationen; und diese Erklärung ist der im vorherigen etwas ausführlicher betrachteten Annahme der heterogenen Reaktionskerne, die adsorbierende Eigenschaften haben, an die Seite zu stellen. Welche Hypothese in den einzelnen Fällen die richtige ist, ist durch weitere Untersuchungen zu entscheiden. Hierzu sind vielleicht schon jetzt die ultramikroskopischen Beobachtungen Amanns<sup>3)</sup> zu benutzen, der bei einer Reihe photochemisch sensibilisierender Stoffe, wie Ferriionen, Kaliumferrozyanid usw., eine primäre Bildung heterogener Teilchen im Licht nachgewiesen hat.

Die Ferriionen wirken sehr allgemein als optische Sensibilisatoren. Ihre sauerstoffübertragende Wirkung bei organischen Reaktionen wurde in einer Anzahl von Beispielen von Neuberger<sup>4)</sup> gezeigt. Es gelang auf diese Weise die Benzoesäure im Licht zur Salizylsäure zu oxydieren. Wie man sich den Mechanismus derartiger Oxydationen durch Zerlegung des Gesamtprozesses in einzelne Folgereaktionen vorstellen kann, ist schon an anderer Stelle (S. 38) bei dem Beispiel der Oxalsäure ausgeführt worden.

Besonders kräftig wirkende Sensibilisatoren sind die schon erwähnten Uransalze. Aehnlich wirken fluoreszierende Stoffe, wie Chinin

---

1) Die gewöhnlich verwendeten Materialien sind durch <sup>+++</sup>Fe verunreinigt.

2) Bruner, loc. cit.

3) Amann, Journ. suisse de chimie et pharm. 1910.

4) Neuberger, Biochem. Zeitschr. 27, 271 (1910).

und Akridinsalze. Mit diesen letzten gelang es Pinnow<sup>1)</sup>, die Oxydation des wäßrigen Jodwasserstoffs zu sensibilisieren.

Sehr vielseitig sind die sensibilisierenden Wirkungen der fluoreszierenden Farbstoffe auf eine Reihe von biologischen Reaktionen untersucht worden. Auf Veranlassung von Tappeiner wurde von Raab<sup>2)</sup> eine Untersuchung durchgeführt, in welcher zum ersten Male gezeigt wurde, daß gewisse Infusorien in Lösungen, welche fluoreszierende Substanzen enthalten, im Licht getötet werden, im Dunkeln dagegen unverändert bleiben. Die Versuche wurden im wesentlichen von Tappeiner, Jodlbauer und ihren Mitarbeitern ausgeführt, und es wurde dabei festgestellt, daß das Licht bei Gegenwart fluoreszierender Substanzen auch zerstörende Wirkungen auf Protozoen, Bakterien, Enzyme und Toxine ausübt. Das Licht wirkt unter diesen Umständen auf die weißen Blutkörperchen und bewirkt bei den roten Hämolyse. Außerdem wird das lebende gesunde und kranke tierische Gewebe beeinflusst, so daß das Licht bei Gegenwart der fluoreszierenden Substanzen auch zu therapeutischen Zwecken Anwendung findet. Die sehr ausgedehnte Literatur sei nicht weiter erwähnt<sup>3)</sup>, es soll vielmehr auf die gesammelten Abhandlungen von Tappeiner und Jodlbauer<sup>4)</sup> über die „photodynamischen“ Wirkungen der fluoreszierenden Farbstoffe, wie diese spezielle Art der Sensibilisation genannt wird, verwiesen werden.

Immer ist photodynamische Wirkung mit Fluoreszenz verknüpft. Trotzdem scheint die Verbindung der beiden Eigenschaften nicht einfach zu sein, da sie quantitativ nicht parallel gehen; es gibt sogar ein Gebiet, wo mit wachsender Fluoreszenzhelligkeit die photodynamische Wirkung abnimmt. Es liegt auch scheinbar kein direkter Zusammenhang zwischen diesen biologischen Wirkungen mit den sensibilisierenden Wirkungen derselben Farbstoffe auf andere chemische Reaktionen vor. So erweist sich oft ein Farbstoff photodynamisch wirksam, aber als photographischer Sensibilisator unwirksam.

Bei fast allen diesen Sensibilisierungen ist die Gegenwart des Luftsauerstoffs notwendig, und starke Konzentrationsvergrößerungen an den Reaktionskernen können die auffallenden chemischen Wirkungen erklären. So kann die Hämolyse der roten Blutkörperchen durch diese Konzentrationsveränderungen verständlich werden.

---

<sup>1)</sup> Pinnow, Ber. **34**, 2828 (1901).

<sup>2)</sup> Raab, Z. f. Biologie **39**, 533 (1900).

<sup>3)</sup> Vgl. die Zusammenstellung: Kayser, Spektroskopie IV, 1010.

<sup>4)</sup> H. v. Tappeiner und A. Jodlbauer, Die sensibilisierende Wirkung fluoreszierender Substanzen. Leipzig 1907.

Einer der lichtempfindlichsten Farbstoffe, das Chlorophyll, hat sich auch als besonders stark photodynamisch wirksam erwiesen (Hausmann<sup>1)</sup>).

Sehr interessant ist auch die sensibilisierende Wirkung der Farbstoffe auf die lichtelektrischen Zellen. Moser<sup>2)</sup> beobachtete, daß die schwachen Aufladungen, welche bromierten und jodierten Silberplatten durch eine Belichtung erteilt werden, bei Gegenwart von Farbstofflösungen auf ca. 0,25 Volt stiegen. Aehnliche Beobachtungen machten u. a. Grebe<sup>3)</sup>, Gouy und Rigollot<sup>4)</sup>, Rigollot<sup>5)</sup>, Minchin<sup>6)</sup> und Kochan<sup>7)</sup>. Dabei hängt der schließlich erreichte Endwert nur von der zugesetzten Farbstofflösung ab und ist unabhängig von der elektromotorischen Kraft der Photozelle vor der Sensibilisation. Sehr eingehende quantitative Versuche wurden von Goldmann<sup>8)</sup> an Farbstoffzellen angestellt<sup>9)</sup>.

Die Erklärungen für die Entstehung der elektromotorischen Kraft in photoelektrischen Zellen gehen entweder von rein photochemischen Anschauungen aus, oder es wird primär eine Elektronen auslösende Wirkung des Lichtes angenommen, wie sie beim Hallwachseffekt an bestrahlten Metallen und bei den lichtelektrischen Erscheinungen in Gasen nachgewiesen worden ist. Die erste, photochemische Annahme wird besonders von Becquerel<sup>10)</sup>, Luggin<sup>11)</sup>, Kochan und Baur<sup>12)</sup>, die zweite, elektronische von Goldmann und Scholl<sup>13)</sup> vertreten. Ob man nun beispielsweise annimmt, daß durch das Licht an einer bestrahlten Halogensilberelektrode der Halogendruck erhöht wird, und daß erst sekundär dadurch das Potential der Elektrode verändert wird, oder ob die durch die vermehrte kinetische Energie aus dem Atom- und Molekülverband gerissenen Elektronen die Aufladung

<sup>1)</sup> Hausmann, Jahrb. f. wiss. Bot. **46**, 599 (1909).

<sup>2)</sup> Moser, Eders Jahrb. **1888**, 296.

<sup>3)</sup> Grebe, Phot. Mitt. **36**, 83 (1899).

<sup>4)</sup> Gouy und Rigollot, Compt. rend. **106**, 1470 (1888).

<sup>5)</sup> Rigollot, Compt. rend. **116**, 878 (1893); Journ. de Phys. **6**, 520 (1897).

<sup>6)</sup> Minchin, Phil. Mag. **31**, 207 (1891).

<sup>7)</sup> Kochan, siehe die Zusammenstellung im Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **2**, 186 (1905).

<sup>8)</sup> Goldmann, Ann. d. Phys. **27**, 449 (1908).

<sup>9)</sup> Vgl. die eingehende Literaturangabe bei Ries, Das Licht, Leipzig 1909, S. 170—208.

<sup>10)</sup> Becquerel, Pogg. Ann. d. Phys. **54**, 18 (1841) (I. Abhandlung) (bis 1881).

<sup>11)</sup> Luggin, Z. f. phys. Chem. **23**, 577 (1897).

<sup>12)</sup> Baur, Z. f. phys. Chem. **72**, 323 (1910).

<sup>13)</sup> Scholl, Ann. d. Physik **16**, 193 (1905).

übernehmen, in beiden Fällen ist die primäre Lichtwirkung eine arbeitspeichernde. Dann ist aber die Erklärung der Sensibilisierung durch zugesetzte Farbstoffe mit Schwierigkeiten verbunden, da diese typisch für katalytische Lichtreaktionen ist. Eine einfache Superposition der durch die Belichtung der Farbstofflösungen hervorgerufenen lichtelektrischen Ströme über die für die Elektrode ohne Zusatz charakteristischen, wie es Goldmann<sup>1)</sup> annimmt, scheint unwahrscheinlich. Dagegen spricht für die rein photochemisch katalysierende Wirkung die von Goldmann aufgefundene Tatsache, daß die lichtelektrische Aufladung unter Vermeidung von Verlusten bis zu einem bestimmten Grenzwert wächst, der von der Lichtintensität unabhängig ist. Da der Sauerstoff bei den Versuchen nicht ausgeschlossen ist, so wird er sich an den im Licht entstehenden adsorbierenden Kondensationskernen verdichten. Da nun mit der Lichtstärke allerdings die Anzahl der Kerne, aber nicht die Konzentration des Farbstoffs an ihrer Oberfläche wächst, so entspricht der Grenzwert der Aufladung dem Potential einer gewöhnlichen Oxydationskette mit verdichtetem Sauerstoff. Dies stimmt auch mit der Richtung des in den meisten Fällen beobachteten normalen photoelektrischen Stromes überein, der an der belichteten Elektrode aus der Zelle austritt. Da demnach der Farbstoff im Licht bei Gegenwart von Sauerstoff als kathodischer Depolarisator wirkt, so wird die Verbindung der bestrahlten Elektrode mit dem + Pol einer Stromquelle den Photostrom schwächen, mit dem — Pol dagegen verstärken. Beides wurde von Goldmann beobachtet.

Am besten untersucht ist die von Vogel<sup>2)</sup> entdeckte Sensibilisatorenwirkung der Farbstoffe im photographischen Negativprozeß. Die Möglichkeit, orthochromatische Emulsionen herzustellen, d. h. solche, welche die verschiedensten Farben in ihren richtigen Helligkeitswerten wiedergeben können, bedeutete einen ungeheuren Aufschwung in der Anwendung der Photographie. Erst auf dieser Grundlage war die Herstellung der verschiedenfarbigen Teilbilder für die Dreifarbenphotographie und für den photographischen Dreifarbendruck möglich. Ebenso ist für die neuesten Methoden der Photographie in natürlichen Farben, deren glänzendste das Lumière'sche Autochromverfahren ist, die Existenz einer photographischen Schicht notwendig, deren Empfindlichkeit über das ganze Spektrum annähernd die gleiche ist.

---

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 458.

<sup>2)</sup> Vogel, Ber. 6, 1305 (1873).

Die Wirkung der optischen Sensibilisation wird häufig so erklärt, daß durch die Anfärbung des Bromsilbers mit dem Farbstoff die Eigenschwingung des Moleküls verschoben wird, so daß es durch Wellenlängen verändert wird, auf welche es ohne den Sensibilisator nicht reagiert (Eder<sup>1</sup>). Es ist nun im vorhergehenden (S. 41) erwähnt worden, daß der Vorgang in der lichtempfindlichen Substanz der photographischen Platte ein arbeitspeichernder oder bei Gegenwart der Gelatine ein chemisch gekoppelter arbeitsleistender ist. Um reagieren zu können, muß in diesen Fällen der sich verändernde Körper selbst das Licht absorbieren, und da das Anfärben des Bromsilbers kein chemischer, sondern ein physikalischer Adsorptionsvorgang ist, so absorbiert das Bromsilber selbst durch die Färbung nicht mehr und nicht in anderen Spektralgebieten als im ungefärbten Zustand. Dagegen kann man annehmen, daß der Farbstoff im Licht ein besserer chemischer Sensibilisator, also ein stärkeres Reduktionsmittel (S. 60) wird, als im Dunkeln und zwar nur in den von ihm absorbierten Strahlengebieten. Das bei der Bestrahlung des Halogensilbers frei werdende Halogen wird an den Stellen, wo der sensibilisierende Farbstoff besonders stark absorbiert, sehr energisch aufgenommen, wodurch eine stärkere Veränderung des Halogensilbers hervorgerufen wird, die im Entwickler eine schnellere Schwärzung zur Folge hat.

### Photochemische Nachwirkungen.

Für die Auffassung, daß bei katalytischen Lichtreaktionen der primäre Vorgang in einer materiellen Aenderung der lichtabsorbierenden Substanz besteht, ist die Existenz der schon mehrfach erwähnten photochemischen Nachwirkungen wesentlich. Sie sind häufig nur gering und schwierig experimentell nachweisbar aus Gründen, die schon aus der allgemeinen Besprechung der katalytischen Reaktionen hervorgehen und besonders durch die gegebenen elektrochemischen Analoga deutlich werden. In anderen Fällen ist die Nachwirkung jedoch sehr lange zu beobachten, wie z. B. bei der von Szilard<sup>2</sup>) und neuerdings von Plotnikow<sup>3</sup>) untersuchten photochemischen Zersetzung des Jodoforms. Die klare Lösung von Jodoform in Chloroform wird von ausgeschiedenem Jod

---

<sup>1</sup>) Eder, Photogr. Korrespondenz 1889, 515.

<sup>2</sup>) R. Szilard, Z. f. wiss. Phot. 4, 127 (1904).

<sup>3</sup>) Plotnikow, Z. f. phys. Chem. 75, 337, 385 (1910).

braun, und nach dem Verdunkeln setzt sich der Zerfall noch viele Tage fort. Wenn eine nur kurz belichtete Lösung zu einer unbelichteten frischen gefügt wird, beginnt auch die Zersetzung der letzten. Derartige Effekte und auch die kürzer dauernden lassen sich nicht dadurch erklären, daß durch das Licht die absorbierenden Molekeln zu stärkerer Schwingung veranlaßt werden, wodurch die Aktivierung verursacht sein könnte. Denn die Dämpfung der schwingenden Systeme ist unter gewöhnlichen Umständen so groß, daß sie in unmeßbar kurzer Zeit nach dem Verdunkeln zur Ruhe kommen, womit auch die chemische Wirkung beendet sein müßte. Die Gegenwart eines im Licht gebildeten Katalysators, der sich nicht an der eigentlichen Reaktion beteiligt und auch nicht auf anderem Wege schnell aus der Reaktion verschwindet, genügt jedoch zur Erklärung der längsten Nachwirkungen. Ein anderes Beispiel für eine deutliche Nachwirkung ist die von Kistiakowsky<sup>1)</sup> beobachtete Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds im Licht bei Gegenwart von rotem und gelbem Blutlaugensalz. Er konnte zeigen, daß nur eine ganz kurze Belichtung des Gemisches hinreicht, die Zersetzung im Dunkeln sehr schnell ablaufen zu lassen. Daß in diesem Fall der Lichtkatalysator aus dem Blutlaugensalz gebildet war, konnte Weigert<sup>2)</sup> dadurch nachweisen, daß eine belichtete Lösung von Ferrocyankalium, die im Dunkeln zu Wasserstoffsperoxyd gesetzt wurde, die Zersetzung in gleicher Weise beschleunigt. Sowohl von Kistiakowsky und Szilard als auch von Weigert wurde in diesen Fällen die heterogene Natur des Katalysators angenommen, die kürzlich von Amann auf ultramikroskopischem Wege bewiesen wurde. Sehr deutliche Effekte konnte Bruner<sup>3)</sup> bei der Photobromierung des Toluols nachweisen, so daß es wahrscheinlich ist, daß auch die anderen photochemischen Bromierungen und Chlorierungen mit Nachwirkungen, die offenbar nur sehr kurze Zeit dauern, verknüpft sind.

Die Entstehung des nachwirkenden Katalysators im Licht bei der Bromierung des Toluols ist jedoch an die Anwesenheit von Sauerstoff gebunden, da der Effekt in sauerstofffreien Lösungen nicht zu beobachten war und auch eine deutliche Absorption dieses Gases konstatiert werden konnte.

Bei der Oxydation organischer Körper durch Sauerstoff fand

---

<sup>1)</sup> Kistiakowsky, Z. f. phys. Chem. **35**, 431 (1900).

<sup>2)</sup> Weigert, Ann. d. Physik **24**, 261 (1907).

<sup>3)</sup> Bruner, Bull. de l'acad. des sciences de Cracovie **1909**, 365.

Trautz<sup>1)</sup> deutliche Nachwirkungen, und Stobbe<sup>2)</sup> konstatierte dasselbe für die Polymerisation des Styrols im Licht nach einer empfindlichen analytischen Methode im Gegensatz zu dem Befund von Lemoine<sup>3)</sup>, der keine Nachwirkung beobachten konnte. Die nachträgliche Beschleunigung der Oxydation des Leinöls nach den Versuchen von Genthe ist schon erwähnt, ebenso wie die von Mellor festgestellte Nachwirkung vorbestrahlten Chlors auf die Induktionsperiode. Wichtig ist auch die von Foster<sup>4)</sup> mitgeteilte Tatsache, daß eine im Wasserstoffstrom mit einer Quecksilberlampe belichtete Lösung von Kaliumferrozyanid bei nachträglichem Durchleiten von Sauerstoff oxydiert wird. Diese Nachwirkung zeigt, daß die von Haber und Foster<sup>5)</sup> untersuchte Oxydation im Licht nicht als chemisch gekoppelte arbeitsleistende Reaktion, sondern als eine katalytische Lichtreaktion aufzufassen ist (vgl. S. 24).

Ein nicht zeitliches Zusammenfallen von Belichtung und chemischer Wirkung ist auch bei den photoelektrischen Kombinationen zu beobachten. Es zeigten sich in einigen Fällen deutliche Nachwirkungen. So findet Goldmann, daß bei der Bestrahlung seiner Farbstoffzellen mit konstanter Lichtintensität die maximale Stromstärke erst nach ca. 5 Minuten erreicht wird, und daß nach der Verdunkelung noch lange Zeit eine Potentialdifferenz zwischen der vorher belichteten und der unbelichteten Elektrode zu beobachten ist<sup>6)</sup>; es tritt eine „Positivierung“ ein. Analoge Nachwirkungen wurden von Baur<sup>7)</sup> und Titlestad<sup>8)</sup> bei der Messung einer Elektrode in einer belichteten Urano-Uranylsalz-Lösung beobachtet. Die Effekte wurden jedoch nicht durch einen im Licht entstandenen Katalysator, sondern durch Verschiebung des Urano-Uranyl-Potentials rein chemisch erklärt. Außerdem konstatierte H. Mayer (l. c.) deutliche Nachwirkungen bei seinen Untersuchungen über die Leitfähigkeitsänderungen belichteter Chromatgelatineschichten. Daß bei der Erzeugung der elektromoto-

---

<sup>1)</sup> Trautz, Eders Jahrb. f. Phot. **1909**, 37.

<sup>2)</sup> Stobbe und Posnjak, Lieb. Ann. **371**, 283 (1910).

<sup>3)</sup> Lemoine, Compt. rend. **125**, 530 (1897); **129**, 719 (1899).

<sup>4)</sup> Foster, Chem. Soc. **89**, 917 (1906).

<sup>5)</sup> Haber und Foster, Z. f. Elektrochem. **11**, 846 (1905).

<sup>6)</sup> Dieses langsame Anwachsen des photochemischen Effekts nach dem Beginn der Belichtung ist öfters zur Erklärung der Induktionserscheinungen heran gezogen worden (Wildermann, Z. f. phys. Chem. **42**, 257 [1904]).

<sup>7)</sup> E. Baur, Z. f. phys. Chem. **63**, 700 (1908); **72**, 323 (1910).

<sup>8)</sup> Titlestad, Z. f. phys. Chem. **72**, 257 (1910).

rischen Kräfte in den Farbstoffzellen stoffliche Veränderungen stattfinden (offenbar Oxydationsprozesse), geht aus einer Ermüdung bei starker Belichtung hervor, die jedoch durch Umschütteln wieder aufzuheben ist. Minchin<sup>1)</sup> fand, daß Silberelektroden, die in Eosin- oder Fluoreszeinlösungen tauchten, bei der Belichtung Ströme gaben, die im ersten Augenblick negativ waren (belichtete Elektrode war — Pol), mit der Zeit positiv wurden und nach dem Verdunkeln noch weiter anwuchsen. Auch Luggin<sup>2)</sup> beobachtete in seinen „Solarisationsströmen“ ähnliches.

Bei den optischen Sensibilisatoren sind die photochemischen Nachwirkungen am häufigsten zu suchen und zu finden. Die Farbstoffe, Blutlaugensalz, Uransalze, Ferrisalze etc. gehören zu diesen Stoffen.

Das ausgesprochenste Beispiel einer photochemischen Nachwirkung ist die lange Zeit andauernde Entwickelbarkeit einer nur kurz belichteten photographischen Platte. Bei der Entwicklung wird die lichtempfindliche, Chlor-, Brom- oder Jodsilber enthaltende Schicht mit einem Reduktionsmittel behandelt, dessen Reduktionspotential stark genug ist, um das Halogensilber zu metallischem Silber, der Bildsubstanz des photographischen Negativs, zu reduzieren. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs ist aber sehr gering und nur an den belichteten Stellen wird sie katalytisch beschleunigt; die belichteten Stellen werden also im Entwickler schwarz. Ueber die Substanz des bei der Belichtung in der photographischen Schicht erzeugten „latenten Bildes“, welche der im Licht entstandene Katalysator ist, ist viel gearbeitet worden. Von einer Reihe von Forschern wird angenommen, daß sich bei der photochemischen Verwandlung des Halogensilbers metallisches Silber in Form von Keimen bildet, welche bei der Entwicklung die weitere Entstehung von Silber beschleunigen, oder daß primär eine Subhalogenverbindung des Silbers entsteht, die mit dem unveränderten Halogensilber zu einer festen Lösung verbunden ist. Das entwickelnde Reduktionsmittel greift an den belichteten Stellen, wo die Reduktion schon eingeleitet ist, zuerst an. Eine dritte Hypothese nimmt an, daß durch die Belichtung in dem Halogensilber eine Art Zerstäubung stattfindet, und daß die derartig aufgelockerte Substanz besonders leicht reduziert wird. Die verschiedenen Anschauungen über die Substanz des latenten Bildes sind in übersichtlicher

---

<sup>1)</sup> Minchin, Phil. Mag. **31**, 207 (1891).

<sup>2)</sup> Luggin, Z. f. phys. Chem. **27**, 606 (1897).

Weise von Luther<sup>1)</sup> zusammengestellt worden, der die Gründe für und wider die sogenannte Silberkeim-, Subhaloid- und Zerstäubungstheorie diskutiert. Das Résumé ist: „Ignoramus“.

Wenn man auch über das erste Produkt, das durch die Bestrahlung in der photographischen Schicht entsteht, chemisch noch nichts weiß, so geben doch Siedentopfs<sup>2)</sup> Untersuchungen mit dem Kardiodultramikroskop morphologisch einige Anhaltspunkte über die primären Wirkungen des Lichtes. Es wurde die Bildung einer großen Anzahl gefärbter Teilchen bei der intensiven Bestrahlung der ursprünglich weißen Bromsilberpartikelchen beobachtet, die offenbar zum latenten Bild in naher Beziehung stehen. Die gleichen Beobachtungen wurden auch bei Zusatz von Entwicklerlösungen zu dem nur kurz belichteten Bromsilber gemacht. Wie aber auch die chemische Natur dieser von Siedentopf beobachteten ultramikroskopischen heterogenen Teilchen sei, man muß ihnen in jedem Fall die für kolloidale Körper charakteristischen adsorbierenden Eigenschaften zuschreiben, so daß die Entwicklung der belichteten Stellen auf die Adsorption des Entwicklers an ihrer Oberfläche zurückzuführen ist. Dadurch wird seine Konzentration und somit sein Reduktionspotential erhöht und die Abscheidung des metallischen Silbers beginnt (Weigert<sup>3)</sup>).

Die Tatsache, daß photochemische Nachwirkungen bei einzelnen Vertretern der verschiedensten Klassen von photochemischen Reaktionen beobachtet worden sind, bei Chlorreaktionen, Oxydationen, Zersetzungen, photoelektrischen Erscheinungen und auch bei organischen Polymerisationen, erlaubt dieselben auch bei anderen Vertretern dieser Klassen, obgleich sie nicht nachgewiesen worden sind, anzunehmen. Alle derartigen Vorgänge gehören demnach zu den katalytischen Lichtreaktionen.

### Schema der Eigenschaften der verschiedenen Lichtreaktionen.

Die wesentlichsten Kriterien für eine auch mit einfacheren Mitteln untersuchte Lichtreaktion seien hier noch einmal kurz zusammengestellt.

---

<sup>1)</sup> Luther, Photogr. Rundschau **24**, 221 (1910).

<sup>2)</sup> Siedentopf, Verh. d. d. Phys. Ges. **12**, 44 (1910).

<sup>3)</sup> Weigert, Ber. **43**, 951 (1910).

I. Arbeitsspeichernde photochemische Reaktionen		II. Arbeitsleistende photochemische Reaktionen (immer komplex)		
Ia. Einfache	Ib. Komplexe	IIa. Chemisch gekoppelte	IIb. Katalytische Lichtreaktionen	
			IIb <sub>1</sub> . Der Katalysator verschwindet in der Reaktion	IIb <sub>2</sub> . Der Katalysator verschwindet nicht

Annäherndes zeitliches Zusammenfallen und Proportionalität von Licht- und chemischer Wirkung. — Langsamer Verlauf. — Keine deutlichen Nachwirkungen

Reaktion verläuft unter Aufspeicherung von Lichtenergie und ist vollständig rückgängig zu machen. Die Rückverwandlung geschieht		Reaktion verläuft unter Abnahme der freien Energie und ist nicht umkehrbar	
auf demselben Wege	auf einem anderen Wege		

Reaktionsbeschleunigungen durch nicht chemisch beteiligte Katalysatoren und Sensibilisatoren unmöglich. — Spezifischer photochemischer Verlauf. Dieselben Reaktionsprodukte sind im Dunkeln bei derselben Temperatur nicht zu erhalten	Reaktionsbeschleunigungen durch nicht chemisch beteiligte Katalysatoren und Sensibilisatoren möglich. — Im Dunkeln bei gleicher Temperatur derselbe Reaktionsverlauf wie im Licht möglich
--	---

Keine deutlichen Nachwirkungen möglich

Langandauernde Nachwirkungen möglich

#### Elektrochemische Analoga

Elektrolyse und Polarisation	Elektrolyse und Depolarisation	Elektrochemisch katalysierte Verseifung der Ester	Elektrochemisch katalysierte Inversion des Rohrzuckers
------------------------------	--------------------------------	---	--

#### IV.

### Ergebnisse quantitativer photochemischer Untersuchungen.

Im vorstehenden wurde versucht, eine Reihe von photochemischen Reaktionen, die chemisch und photochemisch einigermaßen untersucht sind, nach ihren charakteristischen Eigenschaften der im Anfang gegebenen Einteilung unterzuordnen. Dabei kann von Vollständigkeit keine Rede sein, da eine große Anzahl von Beobachtungen über Lichtreaktionen vorliegt, deren Behandlung von diesem Gesichtspunkt

aus noch nicht möglich ist. In den meisten Fällen wird schon eine gut durchgeführte halbquantitative Untersuchung genügend Anhaltspunkte über den allgemeinen Charakter der Erscheinung liefern, was in vielen Fällen ausreichen wird. Wenn man jedoch Einblicke in die Gesetze der chemischen Lichtwirkung gewinnen will, ist eine bis in alle Einzelheiten durchgeführte messende Verfolgung der Reaktion unerlässlich.

Derartige quantitative Untersuchungen haben sich zunächst mit den Gesetzmäßigkeiten zu beschäftigen, welche den Gesamtverlauf eines geeigneten gut analytisch zu verfolgenden Prozesses beherrschen, aus denen sich dann in einigen Fällen Schlüsse auf die eigentliche photochemische Teilreaktion ziehen lassen. Da in wahrscheinlich allen Fällen dieser wichtigste Vorgang in der Gesamtreaktion nicht direkt zu beobachten ist, da er offenbar in erzwungenen Schwingungen der lichtabsorbierenden Molekel besteht, die erst sekundär Aufspaltungen, Löstrennungen von Elektronen etc. zur Folge haben, so ist es wichtig, so einfache Fälle von photochemischen Reaktionen zu untersuchen, daß der chemische Zusammenhang zwischen den primären Lichtwirkungen mit den beobachteten chemischen Veränderungen ein möglichst nahe ist.

Aus den Ausführungen auf S. 14 geht hervor, daß in allen Fällen photochemische Erscheinungen, auch die sogenannten Gleichgewichtsverschiebungen, auf Reaktionsgeschwindigkeiten zurückzuführen sind. Die Erkenntnis der Abhängigkeit der Geschwindigkeit eines photochemischen Vorgangs von den verschiedensten Faktoren schließt daher im weitesten Sinne die Lösung aller photochemisch wichtigen Fragen in sich. Man kann also streng genommen nur von einer photochemischen Kinetik und nicht von einer Statik sprechen. Die Messung der stationären Zustände kann natürlich nach denselben Methoden der chemischen Statik erfolgen, wie bei wirklichen chemischen Gleichgewichten. Man kann rein chemische Methoden und physikalische, wie Messungen des Druckes, der optischen Eigenschaften, der elektromotorischen Kraft verwenden. Die Ausführung hat jedoch unter steter konstanter Bestrahlung zu geschehen. Zur Sicherstellung der Meßresultate ist es von Vorteil, den stationären Dauerzustand von beiden Seiten zu erreichen. Wenn man die diesem entsprechenden Konzentrationen und die Geschwindigkeit der Gegenreaktion unter diesen Bedingungen aus anderen Versuchen kennt, kennt man auch die Geschwindigkeit der reinen Lichtreaktion.

## 1. Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration.

Zunächst ist es von besonderem Interesse, die Abhängigkeit von der Konzentration, also die „Ordnung“, nach welcher der Vorgang sich abspielt, festzustellen und den Verlauf im Licht mit dem im Dunkeln zu vergleichen. Falls der chemische Vorgang auch im Dunkeln mit merklicher Geschwindigkeit verläuft — was nur bei katalytischen Lichtreaktionen vorkommen kann — ist die Ordnung direkt meßbar; wenn dies dagegen nicht der Fall ist oder wenn der Vorgang im Licht anders verläuft als im Dunkeln, z. B. bei arbeitsspeichernden photochemischen Reaktionen, wird diejenige Ordnung für die Dunkelreaktion angenommen, welche nach der stöchiometrischen Gleichung und nach dem Massenwirkungsgesetz vorauszusehen ist. Es hat sich hierbei ergeben, daß die Ordnung einer photochemischen Reaktion fast in allen Fällen niedriger ist, als die der entsprechenden Dunkelreaktion.

Die bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen übliche und nützliche Ermittlung der Reaktionsordnung gibt in vielen Fällen einen Anhaltspunkt über den Mechanismus des Prozesses. Aus der kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes folgt, daß in homogenen Systemen die Ordnung, mit der ein Reaktionsteilnehmer in chemische Reaktion tritt, durch die Anzahl der reagierenden Moleküle gegeben ist, welche in der stöchiometrischen Gleichung des Vorgangs vorkommen. Falls diese Uebereinstimmung nicht beobachtet wird, liegt kein derartig einfacher Reaktionsmechanismus zugrunde, die Reaktion findet in verschiedenen Folgereaktionen statt oder das System ist nicht homogen und Diffusionserscheinungen bestimmen den Verlauf. Dies ist z. B. bei Gasreaktionen bei höherer Temperatur der Fall, wo der Prozeß im wesentlichen an den Gefäßwänden sich abspielt. Die relativ langsame Diffusion aus dem Innern der Gasmasse zu den Gefäßwänden gibt das Tempo der Reaktion an, und ebenso wird es bei den aus Folgereaktionen zusammengesetzten Prozessen durch die langsamste Teilreaktion bedingt.

Die Voraussetzungen der kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes treffen aber bei photochemischen Reaktionen nicht zu, da die Häufigkeit der Zusammenstöße der Molekeln nicht von der Konzentration derselben abhängt, sondern von der Menge des absorbierten Lichtes. Man legt daher bei der quantitativ kinetischen Behandlung photochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten am besten nicht das Massenwirkungsgesetz zugrunde, sondern setzt am einfachsten die Reaktionsgeschwindigkeit der absorbierten Lichtmenge

proportional. Die absorbierte Lichtmenge ist nun nach dem Beer'schen Gesetz bei schwacher Extinktion der Konzentration proportional und bei starker Extinktion von ihr unabhängig, d. h. alles einfallende Licht wird absorbiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit photochemischer Reaktionen wird daher zwischen der ersten und der nullten Ordnung liegen.

Diese Regelmäßigkeit gilt natürlich nur in bezug auf den lichtempfindlichen und lichtabsorbierenden Bestandteil der Reaktion. Falls das Licht von mehreren Reaktionsteilnehmern gleichzeitig absorbiert wird, treten Komplikationen ein, die jedoch in manchen Fällen durch die Berechnung des auf jeden Bestandteil entfallenden Lichtanteils eliminiert werden können. Ein schönes Beispiel hierfür ist die von Luther und Forbes<sup>1)</sup> untersuchte Oxydation des Chinins durch Chromsäure. Einige Beispiele dafür, daß die Ordnung photochemischer Reaktionen 1 oder niedriger ist, seien hier angeführt. Die quantitative Untersuchung der Zersetzung des Chlorwassers durch Wittwer<sup>2)</sup> und der Bildung des Phosgens durch Wildermann<sup>3)</sup> verlaufen allerdings beide im Licht und im Dunkeln in bezug auf das Halogen nach der ersten Ordnung. Bei fast allen anderen Photoreaktionen dagegen ist die Ordnung eine kleinere als im Dunkeln. So dissoziiert nach Bodenstein<sup>4)</sup> der gasförmige Jodwasserstoff in der Wärme nach der zweiten und im Licht nach der ersten Ordnung. Bodenstein begründet diesen Reaktionsverlauf damit, daß jedes von geeigneten Lichtstrahlen mit der nötigen Intensität getroffene Jodwasserstoffteilchen in seine Elemente zerlegt wird. Die von Regener<sup>5)</sup> untersuchte Zersetzung des Ozons im ultravioletten Licht verläuft nach der ersten Ordnung, während die Dunkelreaktion  $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$  nach der zweiten verlaufen sollte. Die von Weigert<sup>6)</sup> studierte, für sichtbares Licht durch Chlor sensibilisierte Ozonzerlegung ist unabhängig von der Ozonkonzentration, also nullter Ordnung. Sie ist direkt proportional der Lichtabsorption des zugesetzten Chlorgases, die Ordnung in bezug auf das lichtempfindliche Chlor liegt demnach zwischen der ersten und der nullten Ordnung. Dasselbe gilt für die von Bruner<sup>7)</sup> studierte Bromierung des

---

<sup>1)</sup> Luther und Forbes, J. amer. Chem. Soc. **31**, 770 (1909).

<sup>2)</sup> Wittwer, Pogg. Ann. **86**, 281 (1852); **95**, 598 (1855).

<sup>3)</sup> M. Wildermann, Z. f. phys. Chem. **42**, 257 (1903).

<sup>4)</sup> Bodenstein, Z. f. phys. Chem. **22**, 23 (1897).

<sup>5)</sup> Regener, Ann. d. Phys. **20**, 1033 (1906).

<sup>6)</sup> Weigert, Z. f. Elektrochem. **14**, 591 (1908).

<sup>7)</sup> Bruner l. c.

Toluols und die von Goldberg<sup>1)</sup> und später ausführlicher von Luther und Forbes untersuchte Chininoxidation durch Chromsäure, welche der Absorption des Chinins für die wirksamen Strahlen proportional verläuft. Hier hat sich auch das bemerkenswerte Resultat ergeben, daß die Ordnung von der Farbe des Lichtes abhängt. Die violette Linie des Quecksilberbogens wird von Chinin nur schwach absorbiert, die Reaktionsordnung im violetten Licht ist daher annähernd monomolekular, die sehr stark absorbierte ultraviolette Linie dagegen läßt die Ordnung auf Null herabsinken. Der nicht photochemisch empfindliche Bestandteil, die Chromsäure, beeinflußt bei kleinen Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit in geringem Maße, bei höheren gar nicht. Dieser Verlauf ist dadurch zu erklären, daß der Gesamtvorgang aus Folgereaktionen besteht. Es liegt hier eine katalytische Lichtreaktion vor, in der der Photokatalysator selbst verschwindet, und je nachdem dies schneller oder langsamer als die Nachlieferung des Katalysators geschieht, bestimmt die Geschwindigkeit dieser Nachlieferung durch Licht oder der rein chemische Vorgang, bei dem die Chromsäure proportional ihrer Konzentration reagiert, das Tempo des beobachteten Gesamtverlaufs. Bei kleinen Chromsäurekonzentrationen ist das letztere der Fall.

Es ist interessant, die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der nicht lichtempfindlichen Bestandteile des chemischen Systems zu messen. Für derartige Versuche sind die einfachen sensibilisierten Reaktionen die geeignetsten. Die schon früher gefundene Unabhängigkeit der Ozonzersetzung wurde bereits erwähnt.

Bei den von Ross<sup>2)</sup> studierten Wirkungen des ultravioletten Lichtes wurde ebenfalls eine Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von den Konzentrationen beobachtet. Es wurden wäßrige KJ-Lösungen unter Abscheidung von Jod oxydiert und Ferrisalze zu Ferrosalzen reduziert, wobei Zuckerzusatz eine starke Beschleunigung des Vorgangs verursachte; außerdem gingen Chlorate und Bromate in Chloride und Bromide über.

Die bis jetzt betrachteten Reaktionen gehören alle zu den arbeitsleistenden photochemischen Prozessen. Für die arbeitspeichernden wurden von Luther und Weigert<sup>3)</sup> und später von Weigert<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Goldberg, Z. f. phys. Chem. **41**, 1 (1903).

<sup>2)</sup> W. H. Ross, Journ. Am. Chem. Soc. **28**, 786 (1906).

<sup>3)</sup> Luther und Weigert, Z. f. phys. Chem. **51**, 297 (1905); **53**, 385 (1905).

<sup>4)</sup> Weigert, Ber. **42**, 850 (1909).

eingehende Geschwindigkeitsmessungen bei der Photopolymerisation des Anthrazens zum Dianthrazen  $2C_{14}H_{10} = C_{28}H_{20}$  durchgeführt.

Während die Ordnung nach der stöchiometrischen Gleichung bimolekular sein sollte, wurde der Verlauf im Licht annähernd unabhängig von der Anthrazenkonzentration gefunden. Der Kohlenwasserstoff absorbiert das Licht praktisch vollständig. Es wurde schon S. 19 erwähnt, daß diese Unabhängigkeit nicht scharf gilt und daß energetisch eine Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Dianthrazens von seiner eigenen Konzentration vorzuszusehen ist.

Diese thermodynamische Behandlungsweise der Versuche erlaubt auch die Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung zum eingestrahlt Licht eingehender zu studieren, als dies bei katalytischen Lichtreaktionen möglich ist. Diese sind ja in ihrem Verlauf von den verschiedensten zufälligen Einflüssen abhängig. Bei den arbeitsspeichernden photochemischen Reaktionen kann man die eingestrahlte Energie mit der chemisch aufgespeicherten in Beziehung bringen, und auf Grund dieser Voraussetzung konnte Weigert<sup>1)</sup> die S. 18 erwähnte Bedingung durch Versuche stützen,

$$dE = k dL,$$

wodurch gezeigt wurde, daß die von Byk<sup>2)</sup> angenommene elektromagnetische begründete Abhängigkeit des Proportionalitätsfaktors von Temperatur und Konzentration, welche die Anwendbarkeit der Formel sehr beeinträchtigen würde, tatsächlich nicht vorhanden ist.

Diese thermodynamischen Betrachtungen der photochemischen Wirkungen sind eine Stütze für die sog. „Absorptionsauffassung“ der photochemischen Prozesse. Dieselbe setzt in allen Fällen die Gültigkeit des Grothusschen und Draperschen Gesetzes voraus und ist bei allen hier angeführten Betrachtungen als Grundlage gewählt worden. Eine andere Auffassung photochemischer Probleme versucht die im reagierenden System herrschende Lichtintensität zu berücksichtigen und setzt die Reaktionsgeschwindigkeit an jeder Stelle eines durchstrahlten Systemes der dort vorhandenen Lichtstärke proportional. Da diese jedoch durch die optische Absorption von Schicht zu Schicht veränderlich ist, sind es auch die entsprechenden photochemischen Beeinflussungen. Die in besonders einfachen Fällen mögliche rechnerische Behandlung dieser sehr komplizierten Verhältnisse hat nun ergeben, daß

<sup>1)</sup> Weigert, Z. f. phys. Chem. **63**, 458 (1908); Ber. **42**, 1783 (1909).

<sup>2)</sup> Byk, Z. f. phys. Chem. **62**, 454 (1908); Z. f. Elektrochem. **14**, 460 (1908); Ber. **42**, 1148 (1909).

auch mit der „Intensitätsauffassung“ das scheinbare Sinken der chemischen Reaktionsordnung im Licht zu erklären ist. Eine quantitative Uebereinstimmung ergab sich jedoch erst durch die von Luther<sup>1)</sup> ausgesprochene Annahme, daß alle photochemischen Reaktionen nach der ersten Ordnung verlaufen. Wenn dann an jeder Stelle des reagierenden Systems die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante proportional der Lichtstärke ist, ergibt sich in Uebereinstimmung mit der „Absorptionsauffassung“, daß die Ordnung einer photochemischen Reaktion bei starker Absorption Null ist und bei schwacher monomolekular. Die erwähnten energetischen Betrachtungen lassen sich nicht mit der Intensitätsauffassung vereinen. Betreffs des gegenwärtigen Standes der Frage und ihrer mathematischen Behandlung sei auf die Originalliteratur verwiesen. (Vgl. Wittwer<sup>2)</sup> Lemoine<sup>3)</sup>, Gros<sup>4)</sup>, Nernst<sup>5)</sup>, Goldberg<sup>6)</sup>, Wildermann<sup>7)</sup>, Luther und Weigert<sup>8)</sup>, Luther<sup>1)</sup>, Winther<sup>9)</sup>, Weigert<sup>10)</sup>.

Aus den wenigen angeführten Beispielen geht hervor, daß der Konzentrationseinfluß bei photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten in vielen Fällen ein sehr verwickelter sein kann und daß von der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf ihre Behandlung abzusehen ist. Dazu kommt noch, daß bei solchen katalytischen Lichtreaktionen, die auch im Dunkeln mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen, sich der Vorgang im Licht mit seinem charakteristischen Verlauf vollkommen unabhängig über den Dunkelvorgang superponiert, der von den gewöhnlichen Gesetzen der chemischen Kinetik regiert wird. Dies wurde von Luther und Forbes und durch die Versuche von Plotnikow über die Oxydation des gelösten Jodwasserstoffs nachgewiesen.

Ganz allgemein ergibt sich daher die Geschwindigkeit  $G$  eines jeden photochemischen Vorgangs additiv aus der Dunkel- und Hellgeschwindigkeit, die getrennt zu messen sind,

$$G = G_{\text{dunkel}} + G_{\text{hell}}$$

1) R. Luther, Z. f. Elektrochem. **14**, 450 (1908).

2) Wittwer, loc. cit.

3) Lemoine, Ann. ch. ph. [7] **6**, 433 (1895).

4) Gros, Z. f. phys. Chem. **37**, 157 (1901).

5) Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., 765.

6) Goldberg, Z. f. phys. Chem. **41**, 1 (1902); Z. f. wiss. Phot. **4**, 95 (1906).

7) Wildermann, loc. cit.

8) Luther und Weigert, Z. f. phys. Chem. **53**, 396 (1905).

9) Winther, Z. f. wiss. Phot. **7**, 66 (1909).

10) Weigert, Z. f. Elektrochem. **14**, 591 (1908); Z. f. wiss. Phot. **7**, 273 (1909).  
Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichts.

(Luther). Für arbeitspeichernde und chemisch gekoppelte arbeitsleistende Prozesse ist  $G_{\text{dunkel}} = 0$ . Für homogene Systeme, welche im Dunkeln durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht werden, gilt

$$G = \underbrace{K(A)^\alpha(B)^\beta \dots - K'(C)^\gamma(D)^\delta}_{G_{\text{dunkel}}} + \underbrace{F(A, B, \dots, C, D, \dots, L_A, L_B, L_C, L_D, \dots)}_{G_{\text{hell}}},$$

wo die ohne spezielle Annahmen eingeführte Funktion  $F$  andeuten soll, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht in irgendeiner Weise von den Mengenverhältnissen  $A, B \dots$  und den von den verschiedenen Reaktionsteilnehmern absorbierten Lichtmengen  $L_A, L_B \dots$  beeinflusst wird.

## 2. Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtintensität.

Sehr wichtig ist es für bestimmte Zwecke, die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität zu bestimmen. Dies kommt vor allen Dingen bei den zu Aktinometerzwecken dienenden Reaktionen in Betracht, als welche besonders die Chlorknallgasvereinigung, die Edersche Reaktion, die Zersetzung der wäßrigen Jodwasserstoffsäure, die photoelektrischen Zellen und die photographischen Methoden empfohlen worden sind. Für die vier ersten Arten, bei denen die Messung der chemischen Wirkung durch Volumenmessung, Wägung des ausgeschiedenen Kalomels, Titration des Jods und Messung des photoelektrischen Stromes geschieht, ist bei geringen Aenderungen der Konzentrationen der reagierenden Bestandteile eine Proportionalität zwischen Lichtintensität und chemischem Effekt beobachtet worden. Bei lang ausgedehnten Versuchen oder bei starken Lichtintensitäten ändern sich die Konzentrationen, und die chemische Aenderung ist etwas geringer. Diese Fehlerquelle ist beim Bunsen-Roscoeschen Chlorknallgasaktinometer nicht vorhanden, da bei schneller Absorption der entstandenen Salzsäure das Verhältnis von  $H_2$  zu  $Cl_2$  immer konstant bleibt. Bei den anderen sind entsprechende Korrekturen anzubringen, die natürlich die Angaben unsicherer machen. Da alle diese Prozesse katalytische Lichtreaktionen sind, ist die Reproduzierbarkeit der Resultate bei verschiedenen unabhängig ausgeführten Versuchen nur dann zu erreichen, wenn alle Bedingungen der Zusätze, Verunreinigungen, Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt etc. genau die gleichen sind.

Bei den photographischen Aktinometern, welche in ihrer Anwendung am bequemsten sind, ist die sichtbare durch das Licht hervorgerufene Färbung einer lichtempfindlichen Schicht oder die

entwickelbare Schwärzung ein Maß für die Lichtintensität. Für die Schwärzung von Chlorsilberpapier konnten Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup> mittels ihres Pendelapparates zeigen, daß die Zeiten, welche zur Erzielung einer bestimmten Schwärzung notwendig waren, sich bei verschieden starker Bestrahlung umgekehrt verhalten, wie die Lichtstärken. Wenn  $i$  die Lichtstärke und  $t$  die Dauer der Bestrahlung bedeutet, ist zur Erreichung einer bestimmten Schwärzung

$$i \cdot t = \text{Konst.}$$

Diese Beziehung ist als das Bunsen-Roscoesche Gesetz bekannt. Sie wurde schon vorher von Malaguti<sup>2)</sup> formuliert, aber nicht experimentell bewiesen.

Unter Berücksichtigung dieser einfachen Beziehung kann man also die direkt sichtbar kopierenden photographischen Papiere zur Messung der Lichtintensität verwenden, indem man die Zeit mißt, bis ein bestimmter Effekt erreicht ist. Dies Prinzip wird bei den sog. Skalenphotometern verwertet, die von Vogel angegeben worden sind, und welche aus stufenförmig übereinander gelegten Lagen von Seidenpapier bestehen. Jede Stufe ist mit einer Nummer versehen, und das Sichtbarwerden einer bestimmten Nummer entspricht einem bestimmten „photochemischen Effekt“, wie Ostwald<sup>3)</sup> das Produkt  $it$  nennt. Für photographische Zwecke braucht man den einfachen Apparat, um bei solchen Kopierverfahren, bei denen das Bild nicht direkt sichtbar wird, besonders bei den Chromatverfahren (vgl. S. 62), eine bestimmte Lichtwirkung abzumessen. Ein gleichzeitig dem Licht ausgesetztes Photometer mit einem beliebigen Silberpapier gibt dann die Kopierzeit an.

Bei photographischen Verfahren mit nachfolgender Entwicklung gilt das Bunsen-Roscoesche Gesetz nach neueren Untersuchungen nicht, und zwar wurde von Schwarzschild<sup>4)</sup> gezeigt, daß von der einstrahlenden Energie um so weniger für den photographischen Prozeß verwendet wird, je langsamer die Energie zuströmt. Bei der Bromsilbergelatine muß also das einfache Reprozitätsgesetz durch den Ausdruck ersetzt werden

$$i \cdot t^p = \text{Konstant,}$$

---

<sup>1)</sup> Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **117**, 576 (1862).

<sup>2)</sup> Malaguti, Ann. ch. ph. **72**, 5 (1839). Zitiert nach Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 1, 1046.

<sup>3)</sup> Ostwald, Lehrbuch II, 1, 1047.

<sup>4)</sup> Schwarzschild, Eders Jahrbuch **1899**, S. 459.

wo  $p$  ein echter Bruch ist, und für verschiedene Plattenfabrikate zwischen 0,8 und 1 schwankt. Bei einem speziellen Versuch konnte dieselbe Schwärzung entwickelt werden, wenn die Platte

bei der Lichtstärke  $i = 81$ : 4,8 Sekunden, und  
 „ „ „  $i = 1$ : 785 „ belichtet war,

$i \cdot t$  ist 389 und 785, d. h. bei Verringerung der Intensität auf  $\frac{1}{81}$ , ist die doppelte Lichtmenge zur Erreichung derselben Schwärzung erforderlich. Das Produkt  $i \cdot t^{0,86}$  ist dagegen konstant.

Ueber die Anwendbarkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes auf das Bromsilbergelatineverfahren findet sich eine große Anzahl Publikationen in der photographischen Literatur. So glauben Miethe<sup>1)</sup>, Precht<sup>2)</sup>, Schellen<sup>3)</sup> u. a. die Gültigkeit bestätigt zu haben, wenn man die Zeit nicht vom Beginn der Belichtung an zählt, sondern von dem Zeitpunkt, welcher der Erreichung des Schwellenwertes entspricht. Es hat sich nämlich gezeigt, daß erst dann eine merkliche Schwärzung auf einer Bromsilberplatte zu entwickeln ist, wenn das Licht schon eine kleine Zeit gewirkt hatte. Die zur Erreichung dieses Schwellenwertes notwendige Lichtmenge ist nun bei verschiedenen Plattensorten und bei verschiedenen Lichtintensitäten verschieden. Der Vorgang ist mit der Induktionsperiode zu vergleichen und ist vielleicht auf ähnliche Ursachen zurückzuführen. Abney<sup>4)</sup>, Michalke<sup>5)</sup>, Schwarzschild<sup>6)</sup>, Camichel<sup>7)</sup>, Becker und Werner<sup>8)</sup> und Leimbach<sup>9)</sup> finden die Ungültigkeit des Reziprozitätsgesetzes. Natürlich gilt die einfache empirische Formel  $i \cdot t^p = \text{konst.}$  nicht bis zu den geringsten Lichtintensitäten unterhalb des Schwellenwertes.

Eine andere Abweichung von den einfachen Gesetzmäßigkeiten kommt bei Bromsilbergelatine vor, wenn man die Belichtung nicht ununterbrochen, sondern in Zwischenräumen auf die Platte wirken läßt. Wenn dieselbe Lichtmenge eingewirkt hat, ist die Schwärzung bei der intermittierenden Belichtung nach der Entwicklung eine geringere. Der Grund für diese Erscheinung liegt offenbar in der

<sup>1)</sup> Miethe, Diss. Göttingen 1899.

<sup>2)</sup> Precht, Arch. f. wiss. Phot. **1**, 59 (1899).

<sup>3)</sup> Schellen, Diss. Rostock 1898.

<sup>4)</sup> Abney, Proc. Roy. Soc. **54**, 143 (1893).

<sup>5)</sup> Michalke, Phot. Mitt. **27**, 261 (1890).

<sup>6)</sup> loc. cit.

<sup>7)</sup> Camichel, Compt. rend. **137**, 184 (1903).

<sup>8)</sup> Becker und Werner, Z. f. wiss. Phot. **5**, 382 (1907).

<sup>9)</sup> Leimbach, Z. f. wiss. Phot. **7**, 157 (1909).

Ungültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes und in der nach jeder Verdunkelung wieder eintretenden Induktionsperiode. Im großen und ganzen ist die photographische Platte ein sehr bequemes, aber sehr unsicheres Mittel zur Messung von chemischen Lichtintensitäten. Wir haben hier ein äußerst kompliziertes System vor uns. Das in eine Gelatineschicht eingebettete Bromsilber wird vom Licht an der Vorderseite der Platte stark und im Innern der optischen Absorption entsprechend weniger verändert. Das System wird also vollständig inhomogen, und die Reaktionsprodukte können von vorne nach hinten diffundieren. Bei der Entwicklung wirkt das Reduktionsmittel zunächst auf die Vorderfläche und erst die eindringende chemisch schon veränderte Entwicklungslösung reduziert das Bromsilber im Innern der Gelatineschicht zu metallischem Silber. Alle diese zusammenwirkenden Faktoren, die sich allerdings in einigen Fällen z. B. durch verlangsamte Entwicklung in einem sehr verdünnten Entwickler experimentell teilweise eliminieren lassen, machen den ganzen Prozeß, der auch chemisch und physikalisch noch nicht völlig erkannt ist, sehr verwickelt. Für nähere photographische Einzelheiten sei auf die Lehrbücher der Photographie, besonders auf das ausführliche Handbuch von Eder, verwiesen. Zur Frage der quantitativen physikalisch-chemischen Behandlung photographischer Prozesse mögen hier nur die Untersuchungen von Hurter und Driffield<sup>1)</sup>, von Luther<sup>2)</sup> und Sheppard und Mees<sup>3)</sup> erwähnt werden, da ein näheres Besprechen der äußerst umfangreichen photographischen Literatur nicht dem Rahmen dieser Zusammenfassung entsprechen würde.

Sehr wichtig ist auch die Frage, ob bei den photographischen Prozessen eine annähernde Proportionalität zwischen chemischer Wirkung und Lichtintensität vorhanden ist. Der Zweck der Photographie ist, Helligkeitsunterschiede, die in Form eines reellen Bildes durch eine Linse von den abzubildenden Gegenständen auf einer photographischen Platte entworfen werden, durch photochemische Veränderungen in ihren richtigen Werten festzuhalten. Jeder einzelne Punkt der Platte soll also als ein selbständiges Aktinometer die Intensität des auftretenden Lichtes angeben. In der entwickelten Platte entspricht jeder auf ein kleines Flächenstück auftreffenden Lichtmenge eine bestimmte Menge abgeschiedenen Silbers, dessen Durchlässigkeit für

---

<sup>1)</sup> Hurter und Driffield, *Eders Jahrbuch* 1899, 193.

<sup>2)</sup> Luther, *Die chemischen Vorgänge in der Photographie*. Halle 1899.

<sup>3)</sup> Sheppard und Mees, *Investigations on the theory of the photographic process*. Soegmaus, Green & Co., London 1907.

Licht bei richtiger Wiedergabe der Intensität des erregenden Lichtes entsprechen sollte. Nun ist aber das Verhältnis von auffallendem Licht  $I_0$  zu durchgelassenem Licht  $I$  nach dem Beerschen Absorptionsgesetz

$$\frac{I_0}{I} = \alpha e^{\text{Silbermenge} \cdot k};$$

$k$  ist der Absorptionskoeffizient des Silbers, welcher je nach der Art der Entwicklung verschieden sein kann. Für den Ausdruck  $k \cdot \text{Silbermenge}$  schlagen Hurter und Driffield die Bezeichnung Dichte  $D$  vor, für den proportionalen Wert  $D \cdot \log e = 0,4343 D$  führt Eder<sup>1)</sup> die Benennung Schwärzung  $S$  ein, während Luther<sup>2)</sup> ihn mit Extinktion bezeichnet. Es ist daher

$$\frac{I_0}{I} = 10^S$$

und die Schwärzung  $l$  ist einfach diejenige Silbermenge, durch die das auffallende Licht auf  $1/10$  geschwächt wird. Es geht hieraus hervor, daß zur Wiedergabe der verschiedenen Lichtintensitäten auf einer photographischen Platte in den richtigen Helligkeitswerten die Schwärzung  $S$  oder die ihr entsprechende Silbermenge proportional dem Logarithmus der Lichtintensität sein muß

$$S = K \log I.$$

Es ist dies eine ganz andere Forderung als für die gewöhnlichen chemischen Aktinometer, bei denen die umgesetzte Menge direkt proportional der Lichtintensität ist. Diese Beziehung wäre aber für die Zwecke der Photographie unbrauchbar. Tatsächlich ist die Abhängigkeit der Schwärzung einer photographischen Platte von der auffallenden Lichtmenge in einem kleinen Intervall der logarithmischen Formel entsprechend. Da jedoch, wie schon erwähnt, bei sehr kleinem  $I$  noch keine sichtbare Schwärzung auf einer Platte entwickelt werden kann, führten Hurter und Driffield<sup>3)</sup> eine mehrkonstantige Formel ein:

$$S = \gamma \log (I \cdot t + C),$$

welche gut bestätigt wurde.

Bei starken Belichtungen zeigen sich immer stärkere Abweichungen von der einfachen Beziehung, da dann die Schwärzung noch

<sup>1)</sup> Eder, System der Sensitometrie photographischer Platten. Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien, Nov. 1899.

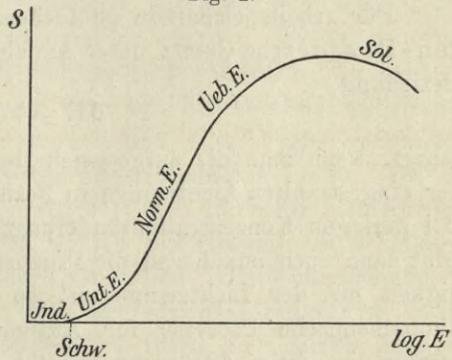
<sup>2)</sup> Luther, Z. f. phys. Chem. **33**, 252 (1900).

<sup>3)</sup> Hurter und Driffield, Phot. Journ. **1890**, 217; Eders Jahrb. **1894**, 296.

langsamer zunimmt, als der Logarithmus der Lichtmenge, bis ein Gebiet kommt, in dem die Schwärzung konstant bleibt. In diesem Gebiet ist also die photographische Platte ein vollkommen unempfindliches Aktinometer, und in Uebereinstimmung damit entwickelt sich eine zu lange belichtete Platte gleichförmig grau und läßt nichts von den Details der abzubildenden Gegenstände erkennen. Bei noch größeren Lichtmengen findet sogar eine Umkehrung statt, ein größerer Lichteindruck verursacht eine geringere Schwärzung der Platte im Entwickler als ein schwächerer. Es ist dies die als „Solarisation“ bezeichnete merkwürdige Erscheinung, welche bewirkt, daß die photographierte Sonne auf dem Negativ hell auf dunklem Grunde abgebildet wird. (Dieser Versuch gab der Erscheinung auch den Namen.) Eine einwandfreie Erklärung für die Solarisationserscheinungen, die sich nur im Chlor-, Brom-, Jodsilberverfahren mit Entwicklung beobachten lassen, ist bis jetzt noch nicht gegeben worden. Wegen der verschiedenen Anschauungen darüber sei unter anderem auf die Arbeiten von Weisz<sup>1)</sup>, Walter<sup>2)</sup>, und auf die Zusammenfassungen von Sheppard und Mees<sup>3)</sup> und Schaum<sup>4)</sup> verwiesen.

Die sehr verwickelten Beziehungen zwischen Lichtmenge und Schwärzung, welche für bestimmte Plattenfabrikate und Entwicklungsarten, sowie für verschiedenfarbiges Licht charakteristisch sind, lassen sich am übersichtlichsten durch eine graphische Darstellung, die sog. Schwärzungskurve oder charakteristische Kurve wiedergeben. Auf der Abszisse werden die Logarithmen der Lichtmengen  $E$ , und auf der Ordinate die dazugehörigen Schwärzungen  $S$  aufgetragen. Wie Fig. 2 zeigt, steigt die Schwärzungskurve erst bei einer bestimmten Lichtmenge, dem Schwellenwert, merklich an, geht dann in ein geradliniges aufsteigendes Stück, das Gebiet der normalen Exposition ( $S = K \log I$ ) über, das sich bei wachsenden Lichtmengen abflacht und durch ein Maximum geht, nach

Fig. 2.



<sup>1)</sup> Weisz, Z. f. physik. Chem. **54**, 305 (1906).

<sup>2)</sup> Walter, Ann. d. Physik **27**, 83 (1908).

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> Schaum, Z. f. Elektrochem. **14**, 483 (1908).

welchem die Umkehrung oder Solarisation beginnt. Da die Schwärzung proportional der entwickelten Silbermenge ist, gibt die Kurve die Abhängigkeit der chemischen Wirkung von dem Logarithmus der wirkenden Lichtenergie wieder.

Sehr ähnliche Erscheinungen wie bei den photographischen Platten sind auch bei den photoelektrischen Zellen beobachtet worden. So konnte Luggin<sup>1)</sup> mit Chlorsilberelektroden bei starker Belichtung Umkehrungen finden, welche er als Solarisationsströme bezeichnete. Auch ein Gebiet der logarithmischen Abhängigkeit der Stromstärke von der Belichtung war vorhanden. Dasselbe fanden Baur<sup>2)</sup> und Titlestad<sup>3)</sup> bei ihrer elektrochemischen Untersuchung belichteter Uransalzlösungen. Ob hier dieselben Umstände mitwirken, wie bei den photographischen Verfahren und was die eigentlichen Ursachen dieser Erscheinungen sind, ist noch nicht sichergestellt.

Bei den meisten bisher untersuchten einfachen photochemischen Reaktionen ist dagegen eine Gültigkeit des Bunsen- und Roscoeschen Gesetzes und eine Proportionalität der wirkenden Lichtmenge und der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet worden, falls photochemisch nicht charakteristische Unregelmäßigkeiten, wie z. B. die Induktionsperiode, vermieden werden und keine starken Konzentrationsverschiebungen eintreten.

Für arbeitspeichernde photochemische Reaktionen gilt das Bunsen-Roscoesche Gesetz unter Annahme der Gültigkeit der einfachen Beziehung

$$dE = kdL$$

scharf, wenn man die aufgespeicherte freie Energie des Systemes mit der eingestrahnten Lichtmenge in Beziehung bringt, da  $dL = i \cdot t$  ist. Bei geringen Konzentrationsänderungen der reagierenden Bestandteile trifft dann auch annähernd die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Lichtmenge zu, so daß einfache arbeitspeichernde photochemische Prozesse für Aktinometerzwecke verwendet werden können, wie beim Anthracen-Dianthracen gezeigt wurde<sup>4)</sup>. Sie haben sogar vor den katalytischen Lichtreaktionen den Vorteil, daß in unabhängigen Versuchen die Resultate stets reproduzierbar sind, da in den Gebieten, wo die Gegenreaktion sehr langsam verläuft, die Reaktions-

<sup>1)</sup> Luggin, loc. cit.

<sup>2)</sup> Baur, Z. f. phys. Chem. **72**, 323 (1910).

<sup>3)</sup> Titlestad, Z. f. phys. Chem. **77**, 257 (1910).

<sup>4)</sup> Luther und Weigert, Z. f. phys. Chem. **51**, 351 (1905); Verwendung von Photometergefäßen.

geschwindigkeit im Licht unabhängig von Katalysatoren und anderen Zusätzen ist. Die Beschränkung ihrer allgemeinen Anwendbarkeit ist natürlich dieselbe wie bei den übrigen Aktinometern (vgl. S. 3).

Wenn der Mechanismus einer beliebigen photochemischen Reaktion genau bekannt ist, so läßt sie sich immer auf einen primären arbeitsspeichernden Prozeß zurückführen und dessen Geschwindigkeit gibt das Tempo des Gesamtverlaufs an. Der quantitative Verlauf der arbeitsspeichernden und arbeitsleistenden photochemischen Prozesse wird also ein analoger sein.

### 3. Reaktionsgeschwindigkeit und Wellenlänge.

Die quantitativen Beziehungen zwischen photochemischer Reaktionsgeschwindigkeit und Farbe des erregenden Lichtes sind noch sehr wenig untersucht. Auf einen deutlichen Unterschied des Reaktionsverlaufes wurde schon bei Erwähnung der Oxydation des Chinins durch Chromsäure hingewiesen, wo die Ordnung der Reaktion im violetten und ultravioletten Licht verschieden war (vgl. S. 79). Die Ursachen ergaben sich in den quantitativen Unterschieden der optischen Absorption. Analog lassen sich rein optisch eine Anzahl scheinbar sehr merkwürdiger photochemischer Erscheinungen erklären. Sehr interessante hierher gehörige Tatsachen entdeckte Stobbe<sup>1)</sup> bei den Fulgiden und anderen phototropen Substanzen. Wenn man das orangegelbe Triphenylfulgid mit weißem Licht bestrahlt, so geht es in eine braune Form über, wenn man ein blaues Glas dazwischen schaltet, wird es dunkelschwarzbraun, und diese Farbe verwandelt sich wieder bei nachträglicher weißer Bestrahlung in braun. Da die braune Farbe einem Gemisch des orangefarbenen und schwarzen Körpers entspricht, so ist der Effekt der weißen Bestrahlung ein geringerer als des in ihr enthaltenen blauen Teils allein. Die Untersuchung in spektral zerlegtem Licht zeigte, daß das schwarze Fulgid im ultravioletten und blauen Licht entsteht, im roten und gelben dagegen wieder in das ursprüngliche orangefarbene Isomere übergeht. Offenbar ist auch die schwarze Farbe nicht die Eigenfarbe des im blauen Licht entstandenen Produktes, da immer noch eine gewisse Menge des Orangekörpers im stationären Zustand beigemischt ist. Es läßt sich aber aus der Wirksamkeit der roten und gelben Strahlen bei der photochemischen Zurückverwandlung schließen, daß gerade diese Farben

---

<sup>1)</sup> Stobbe, Lieb. Ann. **359**, 5 (1908); Z. f. Elektrochem. **14**, 473 (1908). Vgl. auch S. 61.

stark absorbiert werden, die eigentliche Farbe der Substanz also blau ist. Wir haben hier einen einfachen Fall der Farbenanpassung in farbigem Licht, die schon Grotthuß (vgl. S. 8) vorausgesehen hat, und die für die Photographie in natürlichen Farben nach dem Ausbleichverfahren ausgenutzt worden ist. Orangefarbenes Licht erzeugt einen orangen Körper und blaues einen blauen. Alle derartigen antagonistischen Wirkungen verschiedener Spektralfarben sind ganz allgemein darauf zurückzuführen, daß das photochemische Reaktionsprodukt gleichfalls lichtempfindlich ist und ein anderes Absorptionsspektrum hat als der Ausgangskörper. Sie kommen ziemlich häufig auch bei photographischen Prozessen vor, und die Auslöschung der im kurzwelligen Teil des Spektrums erregten Phosphoreszenz der Phosphore durch ultrarote Strahlen ist gleichfalls ein Beispiel.

Eine ganz andere Erscheinung ist die Abhängigkeit der photochemischen Empfindlichkeit eines einzigen absorbierenden Bestandteils von der Wellenlänge. Hier liegen die interessanten Versuche von Engelmann<sup>1)</sup> vor, der feststellte, daß die Sauerstoffproduktion eines assimilierenden Blattes parallel der optischen Absorption verläuft, daß also die Ausnutzung der Lichtenergie zur Arbeitsleistung in allen Spektralgebieten konstant ist, was eine wesentliche Erweiterung der Gültigkeit der Beziehung von S. 18:  $dE = k dL$  bedeutet. Für Farbstoffe zeigte Lasareff<sup>2)</sup> durch exakte thermoelektrische Versuche, daß die Ausbleichgeschwindigkeit unabhängig von der Farbe proportional der absorbierten Lichtenergie ist, und eine ähnliche Beziehung konnte Bruner<sup>3)</sup> bei der Bromierung des Toluols nachweisen. Es wurde also dasselbe für zwei katalytische Lichtreaktionen gefunden.

Bei einer anderen katalytischen Reaktion dagegen, bei der Oxydation des Chinins durch Chromsäure, fanden Luther und Forbes<sup>4)</sup>, daß die photochemische Empfindlichkeit im violetten ( $\lambda = 406 \mu$ ) zu der im ultravioletten Licht ( $\lambda = 362 \mu$ ) des Quecksilberbogens, auf die gesamte absorbierte Lichtmenge bezogen, sich wie 1 : 0,82 verhielt. Nach Ladenburg<sup>5)</sup> verhält sich aber die Energie dieser beiden Spektralgebiete wie 1 : 3,2, so daß die photochemische Wirksamkeit des violetten Lichtes auf gleiche Energie bezogen ca. 4mal größer ist als die des ultravioletten. Da aber das letztere ca. 100mal stärker ab-

1) Engelmann, Bot.-Ztg. 1883, Nr. 1 u. 2; 1884, Nr. 6 u. 7.

2) Lasareff, Ann. d. Physik 24, 661 (1907).

3) Bruner, Sitz.-Ber. Krak. Ak. der Wiss. 555 (1910).

4) loc. cit.

5) E. Ladenburg, Phys. Zeitschr. 5, 525 (1904).

sorbiert wird, als das violette, so folgt daraus, daß die photochemische Wirksamkeit mit Annäherung an das Absorptionsmaximum abnimmt. Von Plotnikow wurde bei der Untersuchung der photochemischen Zersetzung des Jodoforms die analoge Abhängigkeit vermutet. Es ist dies in Einklang mit einer von Luther <sup>1)</sup> ausgesprochenen Anschauung über die Anhäufung von Resonanzenergie durch die im Licht mitschwingenden Elektronen, aus deren mathematischer Ableitung sich dieselbe Beziehung ergibt. Im Hinblick auf die vorher erwähnten anderen Resultate ist die Frage der Beziehung zwischen photochemischer Wirkung und Wellenlänge demnach experimentell noch nicht geklärt.

#### 4. Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur.

Wie bei gewöhnlichen Reaktionen ist auch bei photochemischen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur von Interesse. Der Temperaturkoeffizient, welcher gewöhnlich durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei zwei Temperaturen angegeben wird, die sich um  $10^{\circ}$  unterscheiden  $\frac{G_{T+10}}{G_T}$ , liegt bei rein chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen 2 und 3, bei monomolekularen Reaktionen noch höher <sup>2)</sup>, bei photochemischen dagegen zwischen 1 und 1,4. Es besagt dies, daß die Beeinflussung einer photochemischen Reaktion durch die Temperatur nur gering ist. So fand z. B. Lumière <sup>3)</sup>, daß die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine bei  $-190^{\circ} = 1$  und bei  $+20^{\circ} = \text{ca. } 400$  ist. Hieraus ergibt sich der Temperaturkoeffizient 1,33. Schellen <sup>4)</sup> fand sogar zwischen  $-32$  und  $+90^{\circ}$  gar keinen Einfluß der Temperatur. Einige photochemische Reaktionen mit ihren Temperaturkoeffizienten seien hier nach der durch einige weitere Beispiele erweiterten Zusammenstellung von Goldberg <sup>5)</sup> wiedergegeben.

Oxalsäure + Ferrichlorid (Lemoine) <sup>6)</sup> . . . . .	1,02
Styrol $\rightarrow$ Metastyrol (Lemoine) <sup>7)</sup> . . . . .	1,34
Edersche Reaktion . . . . .	1,19

---

<sup>1)</sup> Luther, Z. f. Elektrochem. **14**, 451 (1908); Luther u. Forbes, loc. cit.  
<sup>2)</sup> Vgl. v. Halban, Z. f. phys. Chem. **67**, 173 (1909).  
<sup>3)</sup> Lumière, Compt. rend. **128**, 359 (1899).  
<sup>4)</sup> Schellen, zitiert nach Precht, Arch. f. wiss. Phot. **1**, 58 (1899).  
<sup>5)</sup> Goldberg, Z. f. wiss. Phot. **4**, 104 (1906).  
<sup>6)</sup> Lemoine, Ann. ch. ph. [7] **6**, 448 (1895).  
<sup>7)</sup> Lemoine, Compt. rend. **129**, 717 (1899).

Anthrazen → Dianthrazen (Luther und Weigert) <sup>1)</sup> . . . . .	1,21
(Neuere Versuche) (Weigert) <sup>2)</sup> . . . . .	1,04
Chlor + Wasserstoff (Bunsen) <sup>3)</sup> . . . . .	1,21
„ + „ (Denison und Roscoe) . . . . .	1,00
Ozon → Sauerstoff (mit Chlor) (Weigert) . . . . .	1,21
Bromsilbergelatine . . . . .	1,33 u. 1,00
Chinin + Chromsäure (Goldberg) <sup>4)</sup> . . . . .	1,04
Jodwasserstoff → Jod (Plotnikow) . . . . .	1,40
Ausbleichen der Farbstoffe (Schwezew) <sup>5)</sup> . . . . .	1,04—1,08

Es finden sich auch Abweichungen von dieser Regel. So konnte Trautz<sup>6)</sup> bei der Oxydation des Pyrogallols im roten Licht den Wert 2,4 beobachten und bei der Kohlensäureassimilation wurde ein von 0 bis 30° von 2,4 bis 1,8 abnehmender Temperaturkoeffizient gefunden<sup>7)</sup>. Schon an früherer Stelle (S. 20) wurde bei der Besprechung des komplexen Mechanismus der meisten photochemischen Prozesse der Einfluß der Temperaturabhängigkeit der Folgereaktionen auf den Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion besprochen. Im wesentlichen wird aber die Abhängigkeit durch die Veränderung der primären arbeitspeichernden Photoreaktion mit der Temperatur bestimmt. Bei der thermodynamischen Behandlung der Anthrazen-Dianthrazen-Reaktion konnte Weigert<sup>8)</sup> unter Verwendung der Beziehung  $dE = k \cdot dL$  die Geschwindigkeit der Reaktion mit den Dunkelgleichgewichtskonstanten für Anthrazen und Dianthrazen verknüpfen und durch die ermittelte Temperaturabhängigkeit dieser Größe auch die Temperaturabhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Der auf elektrochemischer Grundlage von Byk<sup>9)</sup> erwartete Temperatureinfluß konnte dagegen nicht durch den Versuch bestätigt werden.

Die Temperaturkoeffizienten anderer arbeitspeichernder Prozesse sind noch nicht quantitativ untersucht. Bei katalytischen ist zu beachten, daß mit der Temperatur die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion schnell, die der unabhängig sich superponierenden Photoreaktion dagegen langsam zunimmt. Daher wird bei einem Prozeß, der sich bei gewöhnlicher Temperatur als reine Lichtreaktion abspielt, bei Erwärmung

<sup>1)</sup> Luther und Weigert, Z. f. phys. Chem. **51**, 319 (1905).

<sup>2)</sup> Weigert, Ber. **42**, 854 (1909).

<sup>3)</sup> Bevan, Proc. Cambr. Phil. Soc. [5] **12**, 398 (1904).

<sup>4)</sup> Goldberg, Z. f. wiss. Phot. **4**, 104 (1904).

<sup>5)</sup> Schwezew, Z. f. wiss. Phot. **9**, 65 (1910).

<sup>6)</sup> Trautz, Z. f. wiss. Phot. **4**, 358 (1906).

<sup>7)</sup> Vgl. S. 100.

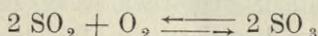
<sup>8)</sup> Weigert, Ber. **42**, 854 (1909).

<sup>9)</sup> Byk, Z. f. physik. Chem. **14**, 460 (1908).

allmählich die Dunkelreaktion immer mehr hervortreten. Der relative Unterschied zwischen beiden verschwindet immer mehr, und bei hohen Temperaturen verläuft der Vorgang praktisch als Dunkelreaktion (Plotnikow)<sup>1)</sup>.

### 5. Stationärer Zustand und Temperatur.

Von Wichtigkeit ist auch die Verschiebung des stationären Zustandes, des „Lichtgleichgewichtes“, mit der Temperatur. Hier sind verschiedene Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Gegenreaktion lichtempfindlich ist oder nicht. Im letzten Fall ist eine mit steigender Temperatur abnehmende Gleichgewichtsverschiebung zu erwarten. Dies wurde auch beim Anthrazen-Dianthrazen von Luther und Weigert bestätigt. Bei der Konkurrenz der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten gewinnt die rein chemische Rückverwandlung mit ihrem hohen Temperaturkoeffizienten bei wachsender Temperatur immer mehr die Ueberhand über die nur langsam sich steigernde Lichtreaktionsgeschwindigkeit. Anders ist es bei der Konkurrenz mehrerer lichtempfindlicher Reaktionen. Die Temperaturkoeffizienten sind ungefähr die gleichen und es ist daher nur eine geringe Verschiebung des Lichtgleichgewichtes mit der Temperatur zu erwarten. Dieses wurde auch von Coehn und Becker<sup>2)</sup> bei der Untersuchung der Reaktion



beobachtet. Das Lichtgleichgewicht dieser Reaktion wurde bis 800° unverändert gefunden. Sowohl die Vereinigung als auch die Dissoziation wird durch ultraviolettes Licht beschleunigt.

Sehr interessant sind die thermodynamischen Betrachtungen von Trautz<sup>3)</sup> und Nernst<sup>4)</sup>, welche sich mit der Verschiebung photochemischer Gleichgewichte mit der Temperatur beschäftigen. Beide fassen jedoch bei der Ableitung ihrer Sätze nicht das Gleichgewicht als stationären Zustand auf, sondern als wahres thermodynamisches Gleichgewicht, das sich in einem System einstellt, das von den reagierenden Bestandteilen und auch von Strahlung homogen erfüllt angenommen wird. Derartige Systeme sind aber praktisch nicht herstellbar, da jede chemische Wirkung mit einer Absorption von Strahlung verbunden ist. Es wird daher auch eine unendlich dünne Schicht

<sup>1)</sup> Plotnikow, Z. f. phys. Ch. 58, 219 (1907).

<sup>2)</sup> Coehn und Becker, Z. f. phys. Chem. 70, 88 (1909).

<sup>3)</sup> Trautz, Z. f. wiss. Phot. 4, 356 (1906).

<sup>4)</sup> Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, 5. Aufl., S. 767.

theoretisch inhomogen in bezug auf die Strahlung sein<sup>1)</sup>. Eine homogene Strahlung innerhalb des gesamten Systemes ist nur dann vorhanden, wenn man schwarze Strahlung betrachtet und die Temperatur der Strahlungsquelle mit der Körpertemperatur des reagierenden Systemes identisch ist. Dann herrscht aber innerhalb des von der schwarzen Strahlung erfüllten abgeschlossenen Systemes thermodynamisches Gleichgewicht, das gleichzeitig auch der Zustand des photochemischen Gleichgewichts ist.

Vom theoretisch photochemischen Standpunkt sind die Ableitungen, auf die hier nur verwiesen sei, von großer Wichtigkeit und es ist zu hoffen, daß Anwendungen derselben auf praktisch mögliche Fälle durch Versuche bestätigt werden.

Von Warburg<sup>2)</sup> wird die schwarze Temperatur der Strahlungsquelle mit der photochemischen Verschiebung eines Dunkelgleichgewichts in Beziehung gebracht und zwar tritt diese Verschiebung nur dann merklich ein, wenn die Temperatur  $T$  der Strahlungsquelle so hoch ist, daß bei ihr das lichtempfindliche und lichtabsorbierende Ausgangssystem schon merklich zersetzt ist. Wenn eine solche Strahlung das System von der Körpertemperatur  $T_0$  trifft, führt sie in ihm die physikalischen Bedingungen der Temperatur  $T$  teilweise herbei. Auf diese Formulierung wurde schon im Anfang (S. 7) bei der Besprechung der Richtung photochemischer Prozesse Bezug genommen. Die Kohlendioxyddissoziationen, Ozonisierung des Sauerstoffs, die Polymerisation des Anthrazens sind Beispiele für diese Regel. Die Berechnung der maximalen photochemisch aufzuspeichernden Arbeit  $A$  geschieht nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik

$$\frac{A}{Q} = \frac{T - T_0}{T};$$

hier bedeutet  $Q$  die gesamte vom reagierenden System photochemisch absorbierte Lichtenergie. Da erst eine schwarze Strahlung von sehr hoher Temperatur, bei welcher das Maximum der Energie in der Nähe der blauen und ultravioletten Strahlen liegt, photochemisch merklich wirksam ist, so ist der Wert des Bruches praktisch = 1 und eine gegen die Strahlungstemperatur kleine Aenderung der Körpertemperatur  $T_0$  bringt keine wesentliche Aenderung der Verhältnisse hervor. Vielleicht liegt hierin die Begründung der experimentell bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Konstanz des Umwandlungsfaktors der

<sup>1)</sup> Luther, Z. f. Elektrochem. **13**, 550 (1907).

<sup>2)</sup> Warburg, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **1907**, 757.

strahlenden Energie. Die Beziehung  $dE = K dL$  gilt demnach nur bei nicht zu hohen Temperaturen. Bei hoher Körpertemperatur des reagierenden Systemes werden aber photochemische Gleichgewichtsverschiebungen und Geschwindigkeitsänderungen nicht mehr von praktischer Bedeutung sein, da die rein chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten dann so beträchtlich sind, daß der Zustand des Systems im Licht und im Dunkeln praktisch im Gleichgewicht ist.

Von Interesse ist die Anwendung der Phasenregel auf photochemische Systeme. Die Art der Behandlung des Problems geht aus den Gibbsschen Grundgleichungen hervor und zwar wird sich durch die Einführung der neuen unabhängigen Variablen des Lichtes neben Druck und Temperatur die Anzahl der Freiheitsgrade um 1 vermehren. Derartige Konsequenzen sind von Wildermann<sup>1)</sup> gezogen worden, und er fand theoretisch, daß ein System, welches sich im Dunkeln im Gleichgewicht befindet, bei der Belichtung in eine neue Gleichgewichtslage mit einer neuen Gleichgewichtskonstante und einer neuen Reaktionswärme übergeht, daß jedoch der quantitative Zusammenhang des Gleichgewichts mit Temperatur, Wärmetönung etc. durch dieselben Gesetze beherrscht wird, wie im Dunkeln, welche durch die van't Hoffsche Isochore in leicht experimentell prüfbare Form gefaßt sind. Hieraus ergibt sich nach Wildermann eine Regel für die Richtung photochemischer Vorgänge in Analogie zu den Folgerungen, welche van't Hoff aus seinem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts gezogen hat, und zwar soll sich ein System, wenn es bei konstantem Volum belichtet wird, in der Richtung verschieben, welche einer größeren Absorption von Licht entspricht. Beispiele für diese Regel sieht Wildermann in der photochemischen Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff und Kohlenoxyd, sowie in der Zersetzung des Chlorsilbers. Diese Beispiele gehören teilweise zu den katalytischen Lichtreaktionen, und es ist schon an anderer Stelle ausgeführt worden (S. 5), daß für diese eine solche Regel nicht gilt, da derartige Vorgänge in beiden Richtungen photochemisch beschleunigt werden können. Für arbeitsspeichernde Prozesse aber ist die Richtung durch die Bedingung gegeben, daß mit der Lichtabsorption und der damit zusammenhängenden photochemischen Konzentrationsveränderung eine Zunahme der freien Energie des Systemes verbunden ist. Dies deckt sich teilweise mit der Regel von Warburg und geht damit in das van't Hoffsche Prinzip des beweglichen Gleichgewichts über.

---

<sup>1)</sup> M. Wildermann, Z. f. phys. Chem. **42**, 331 (1903).

Von Bancroft<sup>1)</sup> sind die Bedingungen der vollständigen und unvollständigen Gleichgewichte bei Berücksichtigung der Strahlung behandelt worden. Er nimmt ebensoviel neue Freiheitsgrade an, als Arten aktiven Lichtes vorhanden sind. Wenn man der Einfachheit wegen nur eine lichtempfindliche Substanz als unabhängigen Bestandteil und homogenes Licht betrachtet, dann ist bei Gegenwart von  $2 = (n + 1)$  Phasen unvollständiges Gleichgewicht, bei Gegenwart von  $3 = (n + 2)$  Phasen vollständiges Gleichgewicht vorhanden, und  $4 = (n + 3)$  Phasen sind nur bei einem singulären Punkt koexistent. So kann man z. B. annehmen, daß bei einer ganz bestimmten Temperatur, einer bestimmten konstant einstrahlenden Lichtmenge und einem bestimmten Druck Anthrazen, Dianthrazen, die Schmelze und der Dampf nebeneinander beständig sind. Eine geringe Veränderung dieser drei Faktoren hat den vollständigen Verbrauch einer Phase zur Folge. Man kann hier von einem photochemischen Umwandlungspunkt sprechen, der jedoch nur in sehr dünnen Schichten, in denen die Strahlung annähernd homogen ist, möglicherweise zu realisieren ist. Ein Beispiel für ein „vollständiges photochemisches Gleichgewicht“ in einem  $3 = (n + 2)$ -phasigen System kann bei den phototropen Substanzen realisiert werden. Kuntze-Fechner<sup>2)</sup> beobachtete, daß einer bestimmten Farbe einer belichteten phototropen Substanz (also einem bestimmten Gemisch des veränderten und unveränderten Isomeren) bei konstanter Temperatur eine bestimmte einwirkende Lichtintensität entspricht. Mit steigender Temperatur wird die zu derselben Farbe gehörige Intensität des Lichtes wachsen müssen, wie der diesem Gemisch entsprechende Dampfdruck.

## 6. Reaktionsgeschwindigkeit und Versuchsbedingungen.

Zum Schluß der Besprechung der quantitativen photochemischen Gesetzmäßigkeiten ist noch der Einfluß der Form der Versuchsgefäße, des Volumens der bestrahlten Reaktionsmasse und der Art des Strahlengangs innerhalb des Systemes auf die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit zu behandeln. Die Beeinflussung ergibt sich theoretisch aus der Summe der Wirkung auf jedes einzelne Teilchen, dessen photochemische Umwandlung durch die jeweils herrschenden Lichtintensitäts- und -absorptionsverhältnisse gegeben ist, und bringt also zur Kenntnis des Ablaufs eines photochemischen Prozesses nichts wesentlich Neues bei. Die photochemische Wirkung ist proportional

<sup>1)</sup> Bancroft, Journ. phys. Chem. **10**, 921 (1906).

<sup>2)</sup> Zitiert nach Luther und Plotnikow Z. f. phys. Chem. **61**, 514, Anmerkung 2 (1908).

der absorbierten Lichtenergie, also bei parallel einfallendem Licht auch proportional der Größe der bestrahlten Oberfläche. Das Volumen hat einen verschiedenen Einfluß, je nachdem die Absorption des Lichtes stark oder schwach ist. Im ersten Fall ist *cet. par.* die beobachtete Konzentrationsveränderung umgekehrt proportional dem Volumen, da die photochemisch bewirkte Mengenänderung bei konstanter absorbiertes Lichtmenge annähernd konstant ist. Bei ganz schwachen Extinktionen des reagierenden Systems kommt es darauf an, ob bei Veränderung des Volumens auch die Lichtstrahlen die Masse auf einem veränderten Wege durchsetzen. Wenn man sich z. B. einen mit dem reagierenden System homogen erfüllten Zylinder vorstellt, in den das Licht in Richtung der Achse einfällt, so wird bei Verlängerung des Zylinders die photochemisch bewirkte Konzentrationsänderung dieselbe sein, wie vorher, die Mengenänderung ist dagegen vergrößert. Wenn andererseits der Strahlengang ein anderer ist, so können sich ganz verschiedene Folgerungen ergeben. Zur Berechnung der Konzentrationsveränderungen bei verschiedenen Gefäßformen und Volumen geht man am einfachsten von der meistens quantitativ stimmenden Regel aus, daß die umgesetzte Menge proportional der absorbierten Lichtmenge ist und dividiert diese beobachtete Mengenänderung durch das Volumen des Systems.

Diese Betrachtungen gelten natürlich nur für solche Vorgänge, bei denen die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer auch während der Lichtwirkung durch starkes Rühren etc. praktisch homogen gehalten werden. Auf heterogene Systeme sind sie natürlich nicht anzuwenden. Ebenso ist bei den bisherigen Ausführungen homogenes einfarbiges Licht angenommen. Bei inhomogener Bestrahlung können sich durch die Veränderung der durchstrahlten Schicht Wirkungen zeigen, welche sich theoretisch immer aus den Betrachtungen auf S. 89 über die Beziehungen zwischen photochemischer Geschwindigkeit und Wellenlänge erklären lassen, äußerlich aber ziemlich auffallend erscheinen.

Luther und Forbes <sup>1)</sup> betrachteten einen derartigen Fall bei der Chinin-Chromsäurereaktion. Da das ultraviolette Licht schon in dünnen Schichten praktisch vollständig, das violette dagegen schwach absorbiert wird, wird bei Verdickung der durchstrahlten Schicht die Menge des absorbierten ultravioletten Lichtes dieselbe bleiben, die Menge des absorbierten violetten Lichtes dagegen wachsen. Die spektrale Verteilung der chemischen Wirkung verändert sich daher mit der Schichtdicke, und das Maximum verschiebt sich mit wachsender Dicke

---

<sup>1)</sup> Luther und Forbes, loc. cit.

Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichts.

vom Absorptionsmaximum weg. Dies ist wahrscheinlich der Grund für die Nichtübereinstimmung des Empfindlichkeitsspektrums einer sensibilisierten photographischen Platte mit dem Absorptionsspektrum des sensibilisierenden Farbstoffs. Die Schicht ist nicht unendlich dünn.

### Schluß.

Die im vorstehenden wiedergegebenen wenigen Ergebnisse quantitativer photochemischer Untersuchungen genügen bei weitem noch nicht, eine Unterlage für eine erschöpfende Erkenntnis der chemischen Wirkungen des Lichtes zu liefern. Die untersuchten Vorgänge sind vereinzelte Spezialfälle verschiedener Arten typischer photochemischer Reaktionen, welche, wie dies mehrfach betont wurde, in den meisten Fällen chemisch recht verwickelt sind. Eine Verallgemeinerung der gefundenen Tatsachen auf andere scheinbar analoge Prozesse ist auf keinem Gebiet so gewagt, wie auf photochemischem, und jeder, der sich experimentell mit der Photochemie beschäftigt hat, wird es selbst erfahren haben, daß fast jeder neue Versuch einen überraschenden Erfolg hat. Das gibt aber der wissenschaftlichen Forschung einen immer erneuten Reiz und Anstoß, ohne welchen die Ueberwindung der meistens sehr bedeutenden experimentellen Schwierigkeiten, auf welche z. B. bei der Besprechung der Chlorknallgasreaktion ausführlich hingewiesen wurde, wohl kaum möglich wäre. Wenn in der Behandlung des Stoffes trotzdem einige allgemeine Hypothesen und Annahmen zur Erklärung der Ergebnisse der photochemischen Versuche herangezogen wurden, so wollte der Verfasser nicht damit den Eindruck erwecken, als ob es sich um ein fest gefügtes wissenschaftliches Gebäude handelt. Davon sind wir leider noch sehr weit entfernt. Es handelt sich vielmehr um Arbeitshypothesen, welche der experimentellen Prüfung zugänglich sind und welche vielleicht zu neuen Versuchen und richtigeren Versuchsanordnungen anregen, und dies ist es gerade, was die noch junge wissenschaftliche photochemische Forschung am meisten braucht.

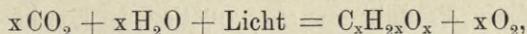
### V.

#### Anhang.

**Die Assimilation der Kohlensäure in den grünen Pflanzen und die praktische Möglichkeit der chemischen Aufspeicherung von Lichtenergie.**

Der Assimilationsvorgang im Licht ist der wichtige Vorgang, durch welchen die strahlende Energie der Sonne in chemische um-

gewandelt wird und so für den Ablauf aller Lebensprozesse auf der Erde nutzbar gemacht wird. Trotzdem der Mechanismus dieser photochemischen Reaktion mit der Bruttogleichung



wie er sich in den grünen chlorophyllhaltigen Pflanzen abspielt, in seinen einzelnen Teilen noch fast völlig unaufgeklärt ist, soll er wegen seiner fundamentalen Bedeutung für den Energiehaushalt der Natur, auf die schon J. R. Mayer und Helmholtz hingewiesen haben, hier etwas eingehender besprochen werden.

Schon am Ende des 18. Jahrhunderts war von Priestley, Senebier und Ingenhousz richtig erkannt worden, daß belichtete grüne Pflanzen Sauerstoff abscheiden, und daß dieser aus der Kohlensäure der Luft stammt. Als erste sichtbare Abscheidung in den grünen assimilierenden Pflanzenzellen wurden Stärkekörner beobachtet. Der Vorgang ist untrennbar an die Gegenwart des Chlorophylls geknüpft, und Engelmann konnte nachweisen, daß die assimilatorische Tätigkeit sofort mit der Zerstörung der Chlorophyllsubstanz aufhört. Sie scheint mit Sicherheit an die Gegenwart des unzerstörten Chloroplastenstromas gebunden und innig mit dem Pflanzenleben verknüpft zu sein. Jedenfalls konnte in bestrahlten Chlorophyllextrakten wohl ein Ausbleichen des Farbstoffs unter gleichzeitiger Reduktion des Kohlendioxyds beobachtet werden, niemals jedoch eine dauernde Assimilations-tätigkeit im Licht (Friedel<sup>1</sup>), Herzog<sup>2</sup>), Usher und Priestley<sup>3</sup>).

Es soll an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß bei dem Assimilationsvorgang das Chlorophyll natürlich nicht als ein Katalysator fungieren kann, wie häufig behauptet wird. Das Charakteristische eines solchen ist ja die Fähigkeit, von selbst in der Richtung der chemischen Kräfte verlaufende Reaktionen zu beschleunigen, während die Kohlendioxydreduktion, als welche der Assimilationsvorgang aufzufassen ist, bei gewöhnlicher Temperatur ein gegen die chemischen Kräfte verlaufender Prozeß ist. Das Chlorophyll muß demnach in irgend einer Weise selbst an der Reaktion beteiligt sein, und zwar scheint dies in Wechselwirkung mit dem unverletzten Stroma zu geschehen, dessen morphologische Verhältnisse möglicherweise an der starken Potentialerhöhung, wie sie bei vielen biologischen Prozessen beobachtet werden, beteiligt sind<sup>4</sup>).

<sup>1</sup>) Friedel, Compt. rend. **133**, 840 (1900).

<sup>2</sup>) Herzog, Z. f. phys. Chem. **35**, 459 (1902).

<sup>3</sup>) Usher und Priestley, Proc. Roy. Soc. **77 B**, 369; **78 B**, 318 (1906).

<sup>4</sup>) Vgl. Weigert, Biochem. Zeitschr. **14**, 464 (1908).

Die Frage, ob das erste sichtbare Assimilationsprodukt, die Stärke, auch tatsächlich primär in der photochemischen Reaktion entsteht, ist viel diskutiert worden. Baeyer<sup>1)</sup> vermutet, daß Formaldehyd das erste intermediäre Produkt der Assimilation ist, welches sich dann später zu höheren Kohlenhydraten, dessen einfachster Vertreter es ist, polymerisiert. Für die Möglichkeit dieser Polymerisation zu Stärke wurden in neuer Zeit von Bokorny<sup>2)</sup> experimentelle Beweise erbracht. Erlenmeyer<sup>3)</sup> stellte die allerdings experimentell noch nicht genügend gestützte Vermutung auf, daß die ersten Assimilationsprodukte Ameisensäure und Wasserstoffsperoxyd sind; Baur<sup>4)</sup> glaubte Oxalsäure dazu rechnen zu müssen, aus der dann Ameisensäure und Formaldehyd entstehen können.

Da die Chemie der Zwischenprodukte der Assimilation noch nicht geklärt ist, beschränken sich die bisherigen Untersuchungen im wesentlichen auf die Beschreibung des Einflusses der Veränderungen der Menge der Ausgangsprodukte und der Versuchsbedingungen auf die Endprodukte Stärke und Sauerstoff. So wurde von Johannsen<sup>5)</sup>, Fr. Matthaei<sup>6)</sup> und Kanitz<sup>7)</sup> festgestellt, daß sowohl durch Steigerung des Partialdrucks der Kohlensäure, als auch durch Steigerung der Temperatur die pro Zeiteinheit *et. par.* assimilierte Kohlensäuremenge bis zu einem Maximum steigt, welches möglicherweise durch das Absterben der Blätter bedingt ist. Sehr eingehende Untersuchungen über dieselbe Frage stellte H. T. Brown<sup>8)</sup> in seinen ausgezeichneten Arbeiten über die Kohlensäureassimilation an. Er konnte feststellen, daß zwischen dem normalen Partialdruck der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft und einer ca. 6mal größeren Menge die Assimilationstätigkeit proportional der CO<sub>2</sub>-Menge wächst.

Der Temperaturkoeffizient der photochemischen Kohlensäureassimilation ist nicht klein, wie häufig bei photochemischen Reaktionen, sondern liegt zwischen den für chemische Reaktionen meistens gefundenen Grenzen: zwischen 0 und 10°: 2,4, zwischen 10 und 20°: 2,1,

---

1) A. v. Baeyer, Ber. **3**, 66 (1870).

2) Bokorny, Arch. d. gesamt. Physiol. **125**, 467 (1908).

3) Erlenmeyer, Ber. **10**, 634 (1877).

4) E. Baur, Z. f. phys. Chem. **63**, 683 (1908).

5) Johannsen, Ann. Agronom. II, 409 (1885).

6) Gabrielle L. C. Matthaei, Proc. Roy. Soc. **72**, 355 (1903).

7) Kanitz, Z. f. Elektrochem. **11**, 689 (1905).

8) H. T. Brown und F. Escombe, Phil. Trans. Roy. Soc. **193B**, 223 (1900); Proc. Roy. Soc. **76B**, 29 (1905); Nature, März 1905.

und zwischen 20 und 30° : 1,8. Es wurde schon von Goldberg<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß bei diesem komplizierten Vorgang, bei dem mehrere chemische Folgereaktionen und Diffusionsprozesse bis zur Erreichung des beobachteten Endzustands abgelaufen sein müssen, die einfache für die meisten photochemischen Prozesse gültige Regel nicht anwendbar ist.

Ueber den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Assimilation und der Farbe des erregenden Lichtes wurden zuerst von Draper Versuche angestellt und ein deutliches Maximum im Gelbgrün aufgefunden. Später wurden von Engelmann<sup>2)</sup> die Versuche nach einer sehr empfindlichen Methode wieder aufgenommen, indem er die Sauerstoffabgabe einzelner farbiger Pflanzenzellen mittels einer Bakterienmethode bei Bestrahlung mit spektral zerlegtem Licht unter dem Mikroskop quantitativ bestimmte. Er fand dabei, daß die Assimilationstätigkeit nicht nur auf die grünen Pflanzenzellen beschränkt ist, daß sie ebenso in braunen, blaugrünen und roten Zellen stattfindet, und daß die Verteilung der Stärke der Assimilation über die einzelnen Spektralgebiete parallel mit der optischen Absorption verläuft. Diese Verteilung ist z. B. bei den grünen Zellen so, daß ein Maximum im Rot zwischen den Fraunhoferschen Linien B und C, ein Minimum im Grün bei E und ein zweites Maximum im Blau bei F liegt. In dickeren Schichten, wie sie Draper untersuchte, in denen die Lichtabsorption eine vollständige ist, verschiebt sich das Maximum nach den gelbgrünen Strahlen zu. Es hat dies die auf S. 97 erwähnte Ursache.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den Vorgang der Assimilation künstlich nachzuahmen. Es ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen, aus Kohlendioxyd und Wasser durch Bestrahlung, auch bei Gegenwart von fluoreszierenden Substanzen, welche als Sensibilisatoren dienen sollten, Kohlenhydrate herzustellen (Bach<sup>3)</sup>, Euler<sup>4)</sup>. Da ein Sensibilisator nichts anderes ist, als ein im Licht entstandener Katalysator, so ist nach dem vorher Gesagten die Aussichtslosigkeit derartiger Versuche von vornherein einleuchtend.

Von D. Berthelot und Gaudechon<sup>5)</sup> wurden Versuche über die Zersetzung von Kohlensäure und Wasser im ultravioletten Licht

<sup>1)</sup> Goldberg, Z. f. wiss. Phot. 4, 106 (1906).

<sup>2)</sup> Engelmann, Bot.-Ztg. 1883, Nr. 1 u. 2; 1884, Nr. 6 u. 7.

<sup>3)</sup> A. Bach, Compt. rend. 116, 1145 (1893).

<sup>4)</sup> H. Euler, Ber. 37, 3411 (1904).

<sup>5)</sup> Dr. Berthelot und Gaudechon, Compt. rend. 150, 1690 (1910).

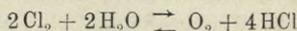
gemacht, und zwar bildete sich bei der Bestrahlung des Kohlendioxyds in Gegenwart von Wasserstoff und bei der Bestrahlung von Wasser in Gegenwart von Kohlenoxyd Formaldehyd. Die weitere Umwandlung in Zucker usw. vollzieht sich rein chemisch.

Auch die Versuche von Loeb<sup>1)</sup>, welcher die Energie in Form stiller elektrischer Entladungen in ein CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O enthaltendes System einführte, ergaben allerdings eine weitgehende Zersetzung der Kohlensäure, erlauben aber ebenfalls kaum einen Schluß auf die durch das Licht bewirkte Assimilation zu ziehen, da in der Natur weder so kurzwelliges ultraviolettes Licht noch stille elektrische Entladungen vorkommen. Von Baur<sup>2)</sup> wurde eine Maschine vorgeschlagen, welche nach theoretischen Ueberlegungen geeignet sein könnte, auch im sichtbaren Licht aus Kohlensäure und Wasser Sauerstoff und Oxalsäure darzustellen. Sie arbeitet in einem aus verschiedenen Teilen zusammengesetzten Gefäß mit mehreren halbdurchlässigen Wänden unter Benutzung von Photochlorid, Ferro- und Ferrisalzen als Zwischenträger der Reaktion. Der gasförmige Sauerstoff entsteht durch die Zersetzung von Chlorsilber unter Wasser im Licht. Es scheint jedoch zweifelhaft zu sein, ob dieser photochemische Teilvorgang der ganzen von Baur vorgeschlagenen Kombination reversibel ist, denn nur, wenn diese Bedingung erfüllt ist, könnte die Vorrichtung theoretisch imstande sein, den Assimilationsvorgang äußerlich nachzuahmen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> W. Loeb, Z. f. Elektrochem. **11**, 749 (1905).

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Der primäre photochemische Prozeß ist die Dissoziation des Silberchlorids zu Silbersubchlorid und freiem Chlor, und erst dieses wirkt auf das Wasser unter Bildung von freiem Sauerstoff und Salzsäure ein. Das Gleichgewicht dieser Reaktion



ist durch die Arbeit von Vogel v. Falkenstein (Z. f. phys. Chem. **59**, 333 [1907]) über den Deaconprozeß ermittelt worden. Danach ist die Gleichgewichtskonstante bei Zimmertemperatur

$$K = \frac{\text{Cl}_2^2 \cdot (\text{H}_2\text{O})^2}{\text{O}_2 \cdot (\text{HCl})^4} = \text{ca. } 2 \cdot 10^{14}.$$

Es läßt sich nun unter Verwendung der Dolezalekschen Messungen des Partialdrucks der HCl über wäßrigen Salzsäurelösungen und der Kohlrauschschen Zahlen für die Dissoziation schätzen, daß bei einer Chlorionenkonzentration, die der Löslichkeit des AgCl in reinem Wasser entspricht, bei Sättigung mit Luft-sauerstoff der Chlorpartialdruck größer als ca.  $3 \cdot 10^{-19}$  Atmosphären sein muß, damit gasförmiger Sauerstoff entwickelt wird. Nun ist es nach den Versuchen von Luther (Z. f. phys. Chem. **30**, 628 [1899]) sehr wahrscheinlich, daß bei der Dissoziation des Chlorsilbers zu Silbersubchlorid der Gleichgewichtsdruck des Chlors

Ermittlung des Umwandlungsfaktors von Lichtenergie in chemische Energie. Die Photoassimilation der Kohlensäure ist für die energetische Behandlung photochemischer Prozesse von besonderem Interesse, da bei diesem Vorgang die Umwandlung der strahlenden Energie in chemische sehr beträchtlich und verhältnismäßig einfach meßbar ist. Dieses Problem wurde zuerst von Pfeffer<sup>1)</sup> angegriffen, indem er die Stärkemenge, welche von 1 cm<sup>2</sup> Blattoberfläche in 1 sec. im Licht produziert wurde, bestimmte und ihre Verbrennungswärme mit dem gesamten kalorischen Betrag der Sonnenstrahlung verglich, den 1 cm<sup>2</sup> in der gleichen Zeit empfängt. Es ergab sich aus seinen Messungen eine Ausnutzung von ca. 0,6 % der Gesamtenergie. In diesem einfachen Verfahren sind jedoch einige Fehlerquellen enthalten, auf die von Baur<sup>2)</sup> und von Weigert<sup>3)</sup> hingewiesen wurde. Die Richtung nach der die Korrekturen auszuführen sind, werden sich erst bei näherer Kenntnis des Mechanismus der photochemischen Reaktion ergeben.

Experimentell ist die Frage in neuerer Zeit von H. T. Brown<sup>4)</sup> in bedeutend exakterer Weise in Angriff genommen worden, indem er nicht die totale Lichtstrahlung zum Vergleich heranzog, sondern nur den für die photochemische Wirkung allein in Betracht kommenden Teil berücksichtigte, der von der gefärbten Chlorophyllsubstanz absorbiert wurde. Er maß die Kohlendioxidmenge, die von dem assimilierenden Blatte in einer bestimmten Zeit aufgenommen wurde und berechnete die ihr entsprechende Menge einer Hexose, deren Verbrennungswärme = 3760 cal. pro Gramm angenommen wurde. 1 ccm CO<sub>2</sub> entspricht danach 5,02 cal. umgewandelter Lichtenergie. Hierbei konnte die sehr wichtige Beobachtung gemacht werden, daß die assimilatorische Wirkung des Lichtes innerhalb ziemlich weiter Grenzen unabhängig von der Lichtintensität war. Es hat dies seinen Grund darin, daß unter gewöhnlichen Umständen die Strahlenarten, welche

---

auch im vollkommen dunklen Zustand größer ist als dieser Grenzwert, so daß die Wirkung des Lichtes hier im wesentlichen eine Beschleunigung des von selbst verlaufenden Deaconprozesses, also rein katalytisch ist. Allerdings wird die photochemische Zersetzung des Chlorsilbers den Partialdruck des Chlors so stark erhöhen, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffbildung sehr vergrößert wird; prinzipiell ändert dies jedoch an der Tatsache der Irreversibilität des Gesamtvorgangs nichts.

<sup>1)</sup> Vgl. Eders Photochemie S. 32 (1906).

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> F. Weigert, Eders Jahrb. der Photographie 1909, 111.

<sup>4)</sup> loc. cit.

die Assimilation bewirken, weit im Ueberschuß vorhanden sind, und daß das Tempo des gemessenen Vorgangs nur durch die Diffusion der Kohlensäure zu den Assimilationszentren des Blattes bestimmt wird. So nimmt die Geschwindigkeit, wie schon erwähnt, proportional dem Partialdruck des Kohlendioxyds zu, und man kann die Lichtintensität durch rotierende Sektoren bis auf zirka den zwölften Teil schwächen, bevor eine merkliche Abnahme der Assimilation zu beobachten ist. Hieraus folgt, daß die Oekonomie der Ausnutzung des Lichtes bei der Umwandlung in chemische Energie mit abnehmender Lichtintensität wächst.

Hiermit steht offenbar die interessante, besonders von Wiesner<sup>1)</sup> eingehend untersuchte Erscheinung im Zusammenhang, daß sich bei den Pflanzen die Stellung und Anordnung der Blätter in den meisten Fällen so reguliert, daß die Pflanze nicht das ganze vorhandene Tageslicht empfängt, sondern nur einen bestimmten Bruchteil, bei welchem es am ökonomischsten ausgenutzt wird. Das Verhältnis der Lichtstärke, welcher die Pflanze auf ihrem natürlichen Standpunkt ausgesetzt ist, zu der Intensität des gesamten Tageslichtes bezeichnet Wiesner als Lichtgenuß, der für bestimmte Pflanzen unter bestimmten Bedingungen des Wachstums konstant ist. Bei einer Veränderung des Standorts einer Pflanze ergab sich unter anderem das Gesetz, daß ihr Lichtgenuß mit der geographischen Breite und bis in die mittlere Alpenregion auch mit der Seehöhe zunimmt. Dies sagt nichts anderes, als daß der Lichtgenuß ein um so größerer sein muß, je kälter die Medien sind, in denen die Pflanzen ihre Organe ausbreiten. Im Sinne der vorher besprochenen Versuche bedeutet dieses, daß die Grenze, bis zu der die Lichtintensität abnehmen kann, bevor sich *et. par.* ein Einfluß auf die Assimilationsgeschwindigkeit andeutet, um so höher liegen wird, je langsamer die Nachlieferung des Kohlendioxyds durch die Diffusion geschieht, also je tiefer die Temperatur ist.

Neben der Kohlendioxydaufnahme durch die grünen Blätter unter bestimmten Lichtverhältnissen maß Brown gleichzeitig die Intensität der Gesamtstrahlung mit empfindlichen thermoelektrischen Methoden. Es waren so alle Faktoren gegeben, um die Menge der durch die Assimilation chemisch aufgespeicherten Lichtenergie festzustellen.

Um einen Begriff über ihre absolute Größe zu erhalten, sei hier ein Beispiel wiedergegeben<sup>2)</sup>. Bei der Bestrahlung eines Blattes von

---

<sup>1)</sup> Wiesner, Z. f. Elektrochem. **14**, 502 (1908).

<sup>2)</sup> H. T. Brown und F. Escombe, Proc. Roy. Soc. **76B**, 86 (1905).

Tropaeolum majus mit Sonnenlicht, das einem kalorischen Effekt von  $0,5 \frac{\text{cal.}}{\text{cm}^2 \text{ Minute}}$  entsprach, wurden 0,00034 ccm CO<sub>2</sub> pro Quadratcentimeter Blattoberfläche und Minute aufgenommen. Diese Menge verringerte sich erst, nachdem die Helligkeit des Lichtes durch gleichmäßig absorbierende Schichten und durch rotierende Sektoren bis auf ein Zwölftel reduziert war. Die Lichtmenge entsprach dann einem Effekt von  $\frac{0,041}{\text{cm}^2 \text{ Min.}}$  cal., wodurch der Grenzzustand angegeben wird, bei dem alle zur Photosynthese verwendbaren Strahlen auch hierzu dienen. Die 0,00034 ccm CO<sub>2</sub> entsprechen nach dem Vorhergehenden einer Absorption von  $0,00034 \cdot 5,02 = 0,0017 \frac{\text{cal.}}{\text{cm}^2 \text{ Min.}}$ , so daß unter diesen günstigsten Verhältnissen 4,1 % der Gesamtstrahlung in chemische Energie umgewandelt worden sind.

Nach dem Grotthusschen Absorptionsgesetz müssen die chemisch wirksamen Strahlen von der photochemisch reagierenden Substanz, in diesem Fall also dem grünen Chlorophyll, absorbiert werden. Dieser optisch von den Blättern absorbierte Anteil des weißen Lichtes wurde von Brown direkt bestimmt<sup>1)</sup>. Danach beträgt bei grünen Blättern verschiedener Pflanzen die vom Blatt zurückgehaltene Lichtmenge zwischen 65 und 76 % der gesamten auffallenden. Das überhaupt für die Photosynthese in Betracht kommende absorbierte Licht wird also zu ca. 6 % chemisch ausgenutzt. Dieser Betrag wird jedoch noch bedeutend vergrößert, wenn man berücksichtigt, daß bei dem Durchgang durch ein Blatt nur ein Teil des Lichtes durch selektive Absorption in den grünen Pflanzenzellen verschwindet, während der bei weitem größere Teil durch Zerstreung an dem Blattgerüst und durch rein thermische Absorption in Pflanzenteilen, die gar nicht an der Assimilationsarbeit beteiligt sind, verloren geht. Auch die quantitativen Verhältnisse hierfür wurden von Brown auf höchst geistreiche Weise durch Untersuchung von Blättern von *Negundo aceroides* ermittelt, welche Pflanze mit grünen und als Albino mit farblosen Blättern vorkommt. Die Absorption beider Arten muß sich also durch den von der eigentlichen grünen Blattsubstanz absorbierten Bruchteil unterscheiden. Die mittels einer Rubensschen Thermosäule gemessene Durchlässigkeit der zwischen Glasplatten befestigten Blätter in weißem Licht ergab:

<sup>1)</sup> Brown und Escombe, Proc. Roy. Soc. **76 B**, 92 (1905).

Durch Glas allein . . . . .	100,0
„ „ und weißes Blatt . . . . .	25,5
„ „ und grünes Blatt . . . . .	21,3

Daraus geht hervor, daß nur 4,2% des gesamten auffallenden weißen Lichts von dem grünen Blattfarbstoff absorbiert werden.

Hieraus folgt das erstaunliche Resultat, daß unter günstigen Umständen das von den grünen Farbstoffbestandteilen eines Blattes absorbierte Licht zu  $\frac{4,1}{4,2} = 98\%$ , also fast quantitativ, zur Leistung chemischer Arbeit verwendet wird<sup>1)</sup>. Zu diesen Berechnungen wurden allerdings Bestimmungen verwendet, die an verschiedenen Blattsorten ausgeführt waren, wodurch vielleicht der absolute Zahlenwert etwas verändert wird, die Tatsache der fast quantitativen Ausnutzung jedoch nicht.

Wir können demnach die lebende grüne Pflanze bei ihrer Arbeit im Licht als die idealste photochemische Maschine betrachten, die überhaupt denkbar ist. Die auffallende Strahlungsenergie R wird nach Brown nur proportional der Absorption a des Blattes verwertet, und zwar wird ein sehr großer Teil W zur Verdampfung des Wassers, ein kleiner w zur Photosynthese und ein dritter Teil r wird zur Erhaltung einer stationären günstigen Temperatur rein thermisch verbraucht, so daß die Gleichung gilt

$$R a = W + w \pm r.$$

Wenn der letzte Faktor r positiv ist, ist die Temperatur des Blattes höher als die Umgebung, wenn er negativ ist, ist sie niedriger. In diesem letzten Fall findet die Wasserverdampfung auf Kosten der Wärme der Umgebung statt. Hier interessiert lediglich der zur Photosynthese verwendete Anteil w, und aus den obigen Rechnungen geht hervor, daß das von dem gefärbten Assimilationsapparat der Pflanze absorbierte Licht auch vollständig zu seinem chemischen Zwecke verwendet wird.

Nicht ganz so hohe Zahlen für die Oekonomie der Lichtverwertung wie die Bestimmungen Browns liefern die Absorptionsmessungen am Chlorophyll von Timiriazeff<sup>2)</sup>, welche jedoch insofern nicht direkt vergleichbar sind, weil die Bestimmungen nicht an der lebenden Pflanze ausgeführt wurden. Der Farbstoff einer be-

<sup>1)</sup> Dieser Schluß wurde von Brown noch nicht gezogen.

<sup>2)</sup> Timiriazeff, Proc. Roy. Soc. 71., 449 (1903).

stimmten Blattoberfläche wurde quantitativ mit Alkohol extrahiert und die Absorption des weißen Sonnenlichtes in einem Rohr von demselben Querschnitt ermittelt. Sie wurde bei verschiedenen Blattarten zwischen 20 und 29 % gefunden. Die vorher berechnete Ausnutzung der gesamten strahlenden Energie von 4,1 % würde hiernach, auf die vom Chlorophyll allein absorbierten Strahlen bezogen, einer Oekonomie von 14—20 % entsprechen.

### Chemische Ausnutzung der Lichtenergie bei anderen photochemischen Reaktionen.

Es ist besonders vom Standpunkt der wissenschaftlichen Photochemie von Interesse, auch bei einfacheren photochemischen Vorgängen, als es die bis jetzt besprochene Kohlensäureassimilation in den lebenden Pflanzen ist, die Umwandlungsfähigkeit von Licht in chemische Energie kennen zu lernen. Ueber die Verwertung dieser Kenntnis für eine mögliche Entwicklung einer späteren Lichttechnik ist schon an früherer Stelle gesprochen worden. Prinzipiell hat man hier denselben Weg einzuschlagen, wie bei dem ersten Beispiel, indem man den Gesamtbetrag der in dem chemischen System aufgespeicherten Energie mit dem kalorischen Gesamteffekt der Strahlungsquelle vergleicht.

Hieraus folgt direkt, daß jede umkehrbare photochemische Reaktion zu diesem Zweck geeignet ist. Es wird bei einfachen chemischen Reaktionen sogar in den meisten Fällen möglich sein, in exakterer Weise, als dies vorher geschehen ist, den Gesamtbetrag der durch das Licht in das System eingeführten freien Energie zu bestimmen, da ja die bei dem letzten Beispiel hierzu herangezogene Verbrennungswärme der Kohlenhydrate diesen Wert nur angenähert wiedergibt.

Vorher ist jedoch die Frage zu diskutieren, ob die bei der Rückbildung des Dunkelgleichgewichtszustandes zu gewinnende freie Energie gleich der aus der Strahlung aufgenommenen Energie zu setzen ist. Hierbei sind die Ueberlegungen von Luther<sup>1)</sup> und Baur<sup>2)</sup> zu berücksichtigen, welche beide von ziemlich ähnlichen Vorstellungen über die chemische Umwandlung der in das System eingestrahlten Lichtenergie ausgingen und sie mit anschaulichen Bildern erläuterten. Luther stellt sich auf Grund der Elektronentheorie vor, daß durch das periodische elektromagnetische Wechselfeld des Lichtes die Elek-

1) R. Luther, Z. f. Elektrochem. **14**, 450 (1908).

2) E. Baur, Z. f. physikal. Chem. **63**, 683 (1908).

tronen in synchrone Schwingungen geraten, wodurch ihre Energie und die Umwandlungstendenz des lichtempfindlichen Systems zunimmt. Diese Zunahme der „Resonanzenergie“ kann nur bis zu einer bestimmten Grenze fortschreiten, welche durch die Dämpfung der Schwingungen und durch die Rückverwandlung des Systems in seinen Anfangszustand gegeben ist.

Nur dieser Teil der aufgespeicherten Lichtenergie ist gleich dem Gewinn eines bestrahlten lichtempfindlichen Systems an freier Energie zu setzen, der mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie zu berechnen ist. Da der durch Dämpfung in Wärme übergegangene Teil auf diese Weise nicht bestimmbar ist, erhalten wir so nur eine untere Grenze für den gesuchten Wert. Wie sich aus dem folgenden ergeben wird, scheint es, als ob der Gesamtbetrag der aufgespeicherten Resonanzenergie sich nicht wesentlich von diesem rein chemisch bestimmaren unterscheidet.

Luther verwendet zur Erläuterung seiner Anschauung das Bild eines Kessels (lichtempfindlicher Stoff), dessen Luftinhalt (Resonanzenergie) durch Luftpumpen (Einstrahlen von Lichtenergie) unbegrenzt gesteigert würde, wenn die Luft nicht durch ein vorhandenes Loch D entweichen würde (Umwandlung der Resonanzenergie in Körperwärme durch Dämpfung). Außerdem kann jedoch die Luft den Kessel noch durch ein anderes Loch C verlassen (Umwandlung der Resonanzenergie bei der chemischen Umwandlung), und der stationäre Luftdruck im Kessel hängt bei konstantem Zupumpen von der Größe der Oeffnungen D und C ab. Der Luftstrom durch C (die chemische Reaktionsgeschwindigkeit) ist, wenn man die Oeffnung immer größer werden läßt, während D unverändert bleiben möge, zunächst der Oeffnung proportional (der chemische Verbrauch der Resonanzenergie geschieht langsamer als das Zuströmen des Lichtes) und steigt bis zu einem Maximalwert, bei welchem alle eingepumpte Luft durch C geht und der Druck im Kessel praktisch gleich Null wird. (Der chemische Verbrauch der Resonanzenergie geschieht schnell, und die chemische Reaktion ist unabhängig von der Konzentration der Reaktionspartner.)

Aehnliche Ueberlegungen macht Baur, der jedoch nicht von der spezialisierten Elektronenauffassung ausgeht, sondern ganz allgemein von einer Vergrößerung des „Lichtinhalts“ eines lichtempfindlichen Systems während der Bestrahlung spricht. Er zieht die Konsequenz, daß ein lichtempfindlicher Stoff, der sich während der Bestrahlung mit einem Lichtinhalt „vollgesogen“ hat, beim Verschwinden in einer chemischen Reaktion mit seinem Lichtinhalt ver-

schwinden muß. Es folgt daraus, daß die Wärmetönung einer Reaktion, an der ein lichtempfindlicher Stoff teilnimmt, sich im Licht um den Energiebetrag des Lichtinhalts von der Wärmetönung derselben Reaktion im Dunkeln unterscheiden muß.

Das Gebiet zur Messung dieser Größe wären demnach die katalytischen Lichtreaktionen, deren Wärmetönung im Dunkeln und im Licht zu bestimmen ist. Nun ist aber bei der Untersuchung der sehr lichtempfindlichen Chlorreaktionen kein merklicher Unterschied aufgefunden worden. Mellor<sup>1)</sup> fand keine kalorische Differenz bei der Einwirkung von Chlor auf Jodkalium und Kaliumhydroxyd und Weigert<sup>2)</sup> keine Verschiebung des Gleichgewichts der Phosgen-Dissoziation im Licht und im Dunkeln. Diese letzte Methode ist aber so empfindlich, daß eine Veränderung der Wärmetönung der Kohlenoxychlorid-Dissoziation (23 000 cal.) um 0,1 cal., also um weniger als 0,001 %, bemerkt werden mußte.

Auf kalorimetrischem Wege scheint demnach der nicht chemisch verwandelbare Teil der aufgespeicherten Lichtenergie nicht nachzuweisen sein. Luther und Kutscheroff<sup>3)</sup> stellten jedoch Versuche an, deren Ergebnis vielleicht durch diese Energiegröße verursacht sind. Sie benutzten Lösungen lichtempfindlicher Substanzen, wie Farbstoffe oder Chinin als Thermometerflüssigkeiten und bestrahlten das in einem Vakuummantel eingeschlossene Gefäß des Apparats. Sie beobachteten dann, daß die in der Kapillare abgelesene Ausdehnung der absorbierenden Lösung nicht direkt mit der Belichtung einsetzte und aufhörte, so daß die Kurven, welche die Beziehung zwischen Ausdehnung und Zeit angaben, eine S-förmige Gestalt hatten. Es könnte dies durch ein nicht unendlich schnelles An- und Abklingen der Anhäufung der Resonanzenergie erklärt werden. Falls in anderen Fällen (Lösungen von Tusche) die Lichtenergie einfach thermisch absorbiert wurde, wurden scharfe Ecken in den Kurven erhalten.

Baur<sup>4)</sup> schließt aus den von Titlestad<sup>5)</sup> untersuchten Potentialveränderungen an bestrahlten Urano-Uranyllösungen und aus dem sehr schnellen Abklingen der Lichtpotentiale im Dunkeln gleichfalls auf einen Anteil photochemisch aufgespeicherter Lichtenergie, der nicht chemisch nutzbar gemacht werden kann.

---

<sup>1)</sup> Mellor, **SI**, 1280 (1902).

<sup>2)</sup> Weigert, *Ann. d. Physik* **24**, 55 (1907).

<sup>3)</sup> Luther, *Z. f. Elektrochem.* **14**, 472 (1908).

<sup>4)</sup> E. Baur l. c.

<sup>5)</sup> Titlestad l. c.

Aus den vorstehenden Betrachtungen geht hervor, daß allerdings experimentelle Anzeichen dafür sprechen, daß die photochemisch ausgenutzte Strahlungsenergie nicht exakt gleich dem thermodynamisch zu berechnenden Inhalt des Systems an freier Energie nach der Bestrahlung zu setzen ist. Praktisch scheinen die Unterschiede in jedem Fall zu vernachlässigen zu sein.

Um die uns hier allein interessierende Umwandlung des Lichtes in chemische Energie zu ermitteln, sind einfache umkehrbare Reaktionen zu untersuchen, und zwar sind für durchsichtige Betrachtungen nur solche zu verwenden, bei denen nur eine Reaktion lichtempfindlich ist, während die Geschwindigkeit der Gegenreaktion nicht durch die Bestrahlung geändert wird. Ein Beispiel hierfür ist die Photopolymerisation des Anthracens.

Um die bekannten thermodynamischen Gleichungen anwenden zu können, muß man die experimentellen Bedingungen so wählen, daß für das gasförmige oder gelöste System möglichst genau die Gasgesetze gelten. Man hat dann nur nötig, das Licht eine Zeitlang einwirken zu lassen, wodurch der Zustand des Systemes von  $S_1$  in  $S_2$  übergeht. Bei der Rückverwandlung im Dunkeln von  $S_2$  in  $S_1$  wird dann eine bestimmte Energiemenge frei, welche sich ganz allgemein nach der integrierten Gleichung

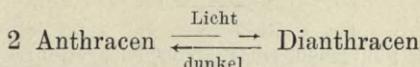
$$[E]_{S_1}^{S_2} = VRT \int_{S_1}^{S_2} \left( \ln \frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots} - \ln K \right) dS$$

berechnen läßt. In derselben haben die verschiedenen Zeichen die übliche Bedeutung;  $c_1, c_2 \dots$  und  $n_1, n_2 \dots$  sollen die Konzentrationen und Molekularkoeffizienten der bei der Dunkelreaktion verschwindenden Reaktionsteilnehmer,  $c_1', c_2' \dots$  usw. dagegen diejenigen der entstehenden angeben.  $V$  ist das Volumen des reagierenden Systems und  $K$  ist die gewöhnliche der absoluten Temperatur  $T$  entsprechende Dunkelgleichgewichtskonstante. Am bequemsten ist es, für den Zustand  $S_1$  den Dunkelgleichgewichtszustand zu setzen, der bekannt ist; es wird hierdurch die analytische Feststellung der Zusammensetzung des Systems im Anfang erspart.

Die kalorimetrische Bestimmung der gesamten während der Versuchszeit überhaupt aufgenommenen Strahlungsenergie bietet in vielen Fällen große experimentelle Schwierigkeiten. Die verschiedenen Methoden der absoluten Strahlungsmessung sind hier den jeweiligen Ver-

hältnissen entsprechend zu verwenden, wie dies beim Beispiel der Assimilation schon erörtert wurde. Außer in diesem Fall wurden derartige Bestimmungen bis jetzt nur bei der Anthracenreaktion von Weigert<sup>1)</sup> ausgeführt, unter Verwendung eines in einen evakuierten Mantel eingeschlossenen Strahlungskalorimeters, das ähnlich dem von Luther und Kutscheroff<sup>2)</sup> verwendeten Thermometer konstruiert war. Aus der Bewegung des Fadens in dem kalibrierten Rohr ließ sich direkt die absorbierte Lichtenergie in Kalorien ablesen. Da es nur auf die vom Anthracen absorbierte Lichtenergie ankam, wurde die Differenz der Ausdehnung bei einer Füllung mit reinem Alkohol einerseits und mit einer alkoholischen Anthracenlösung andererseits ermittelt, aus der sich der gesuchte Wert berechnen läßt. Bei den gewählten Versuchsbedingungen wurden vom Anthracen rein thermisch 0,09 cal. pro Minute absorbiert.

Für die Reaktion



lautet die integrierte Formel dem obigen Schema entsprechend:

$$[E]_{S_1}^{S_2} = V R T \left[ D \left( \ln \frac{D}{A^2} - \ln K \right) + A_0 \ln \frac{A}{A_0} + D \right],$$

wo A und D die Konzentrationen im Zustand  $S_2$  und  $A_0$  die Anfangskonzentration des Anthracens beim Dunkelgleichgewicht ( $S_1$ ) bedeutet, wo praktisch kein Dianthracen vorhanden ist. Die analytisch bestimmte Zusammensetzung der Toluollösung von Anthracen und Dianthracen im Zustand  $S_2$  ergab dann, daß unter denselben Strahlungsbedingungen wie vorher die freie Energie des Systems sich pro Minute um 0,0042 cal. vergrößerte. Der zur Auswertung der Gleichung notwendige Zahlenwert der Dunkelgleichgewichtskonstante K konnte auf photochemischem Wege ermittelt werden, nachdem vorher experimentell festgestellt worden war, daß die pro Zeiteinheit chemisch ausgenutzte Energie der Lichtquelle bei konstanten Strahlungsbedingungen unabhängig von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und der Temperatur ist, daß also die Gleichung  $dE = kdL$  (S. 18) gilt.

Aus dem Vergleich der beiden so erhaltenen Wärmeeffekte geht hervor, daß  $\frac{0,0042}{0,0942} = \text{ca. } 4,5\%$  der absorbierten Lichtenergie bei der

<sup>1)</sup> F. Weigert, Ber. **42**, 850 (1909).

<sup>2)</sup> loc. cit.

Polymerisation des Anthracens in frei verfügbarer Form chemisch gewonnen werden. Es ist dies ein verhältnismäßig kleiner Betrag im Vergleich zu der großen Oekonomie bei der Kohlendioxydassimilation. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Reaktion eine sehr einfache ist und nicht an irgendwelche Lebensvorgänge geknüpft ist. Sie ist mit der Ausnutzung der Wärmeenergie der Steinkohlenverbrennung durch eine kleine Dampfmaschine zu vergleichen.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW

## Stichwort- und Sachregister.

- |  |   |
|--|---|
| Absorptionsauffassung photochemischer Prozesse 80.                         | Ausbleichverfahren, photographisches 90.  |
| Absorptionsgesetz 8. 45. 65.   | Bakterien 67.   |
| Absorptionskoeffizient 86.   | Beersches Gesetz 78. 86.  |
| Aceton 29. 40.   | Beer-Lambertsches Gesetz 49.  |
| Acetonylharnstoff 40.  | Benzaldehyd 39.   |
| Acetophenon 39.  | Benzoessäure 39. 66.  |
| Aether 60.   | Benzophenon 39.   |
| Aethylacetatverseifung, elektrochemische 43.                               | Blausäure 40.   |
| Aethylalkohol 39.  | Bromate 79.   |
| Aethylengruppen 31. 60.  | Bromsilber 85.  |
| Akridin 30. 31. 67.  | Bromsilbergelatine 41. 83. 84. 91. 92.  |
| Aktinometer 3. 47. 55. 58. 82 ff.  | Buddeeffekt 52.   |
| Aktivierung des Chlors 55. 56.   | Bunsen-Roscoesches Gesetz 83 ff. 88.  |
| Aldehyde, Zersetzung 33. 38.   |   |
| Alkohole, Zersetzung 33. 38.   |   |
| Allocinnamylidenessigsäure 28. 29.   |   |
| Alloxan 39.  |   |
| Ameisensäure 100.  | Charakteristische Kurve 87.   |
| Ammoniak, Einfluß auf die Induktionsperiode 48.                            | Chinin 66. 109.   |
| Ammoniakdissoziation 21.   | — und Chromsäure 63. 78. 79. 89. 90. 92. 97.                                    |
| Amylalkohol 60.  | Chinone 38.   |
| Anilin 39.   | Chlor, photochemische Eigenschaften 43. 45. 46. 50. 53. 54. 55. 56. 57. 72. 78. |
| Anthrazen-Dianthrazen 7. 18. 28. 29. 31. 80. 88. 92. 93. 94. 96. 110. 111. | — und Kohlenoxyd 5. 43. 55 (siehe auch Phosgen).                                |
| Arbeitsleistende photochemische Reaktionen 11. 20. 36 ff.                  | — und Wasserstoff 3, 44 ff.   |
| Arbeitspeichernde photochemische Reaktionen 11. 12 ff.                     | Chlorknallgas 44 ff. 58. 82. 92. 95.  |
| Arsen 26.  | Chlorophyll 17. 33. 35. 68. 99 ff.  |
| Assimilation 3. 6. 10. 33. 34. 35. 90. 92. 94. 98 ff. 111.                 | Chlorreaktionen 54 ff.  |
| Ausbleichen 62. 99.  | Chlorsilber 23. 25. 41. 50. 95. 102.  |
|  | Chlorsilberelektrode 68. 88.  |
|  | Chlorsilberpapier 83.   |

- Chlorwasserstoffdissoziation 5. 7. 21.  
 Chlorwasserzersetzung, elektrochemische 37.  
 — photochemische 3. 37. 46. 78.  
 Chromgelatine 62. 63. 72. 83.  
 Chromsäure, Chromate, Bichromate, Lichtempfindlichkeit 62 ff.  
 Cinnamylidenessigsäure 28. 29.  
 Cinnamylidenmalonsäure 28. 29.  
 Cumarinsäure 31.  
 Cumarsäure 31.
- Deaconprozeß** 102.  
 Dichte, photographische 86.  
 Draper effekt 51.  
 Dreifarbenphotographie 69.  
 Druckverfahren, photographische 62.  
 Dulcit 39.
- Edersche Reaktion** 50. 58. 65. 82. 91.  
 Eisenoxalatentwickler 37.  
 Eiweiß 62.  
 Elektrolytische Dissoziation 24.  
 Elektronen 9. 25. 68. 91. 107. 108.  
 Entwicklung, photographische 36. 37. 70. 73 ff. 83. 85. 86. 87.  
 Enzyme 67.  
 Erythrit 39.  
 Essigsäure 29. 40. 55.  
 Exposition, photographische 87.  
 Extinktion, photochemische 49 ff.  
 — photographische 86.
- Farbanpassung** 90.  
 Farbstoffe 60 ff. 65. 66. 90. 92. 98. 109.  
 Fernphotographie 25.  
 Ferriionen 38. 51. 66. 79.  
 Ferrioxalat 38.  
 Ferrooxalat 38.  
 Fluoresceine 60. 65. 101.  
 Fluoreszenz 26.  
 Formaldehyd 100.  
 Fulgide 32. 61. 89.  
 Fumarsäure 28. 29. 31. 64. 66.
- Gasionen** 22.  
 Gelatine 41. 62. 70. 85.  
 Glycerin 39.  
 Gummi 62.
- Hämolyse** 67.  
 Hydrochinon 39.
- Induktion, photochemische** 44. 47 ff. 55. 84. 85. 88.  
 Infusorien 67.  
 Intensitätsauffassung photochemischer Prozesse 81.  
 Isomerisation 28.
- Jodoformzersetzung** 70. 91.  
 Jodwasserstoffdissoziation 78.  
 Jodwasserstoffoxydation 13. 58. 67. 79. 81. 82. 92.  
 Ionisation der Gase 22.
- Kaliumferrocyanid** 24. 66. 71. 72.  
 Katalysator, photochemischer 13.  
 Katalytische Lichtreaktionen 11. 41 ff. 79. 109.  
 Ketone 33. 38. 40.  
 Kohlensäure und Wasser 101.  
 Kohlensäuredissoziation 6. 7. 20.  
 Kohlenwasserstoffe und Chlor 55.  
 Kondensationskerne 53.
- Latentes Bild** 23. 41. 73.  
 Leim 62.  
 Leinöl 60. 72.  
 Leukobasen 60. 65.  
 Lichtdruck 63.  
 Lichtgenuß 104.  
 Lichtinhalt 108.  
 Lichtmotor 34.  
 Lumineszenz 26.
- Maleinsäure** 28. 29. 31. 64. 66.  
 Mannit 39.  
 Massenwirkungsgesetz 77. 81.  
 Metastyrol 30.  
 Methan 29. 40.  
 Methylanthrazen 30.
- Nachwirkung, elektrochemische** 43.  
 — photochemische 45. 55. 56. 70 ff.  
 Nebelkerne 51. 53.  
 Negativ, photographisches 23. 69. 73. 87.  
 Nitrobenzol 39.  
 o-Nitrobenzaldehyd 39.  
 o-Nitrosobenzoessäure 39.  
 Nitrosobenzol 39.
- Organische Lichtreaktionen** 27 ff.  
 Orthochromatische Emulsion 69.  
 Oxalsäure 38. 60. 91. 100. 102.  
 Oxydationen, photochemische 4. 37. 58 ff. 65. 66. 71.  
 — und Reduktionen 38 ff.  
 Ozonbildung 6. 7. 13. 21. 94.  
 Ozonzersetzung mit Chlor 51. 56. 57. 78. 79. 92.  
 — im ultravioletten Licht 58. 78.
- Peroxyde** 60. 62.  
 Phasenregel 95.  
 Phenylhydrazone 31.  
 Phenylhydroxylamin 39.  
 Phosgen 3. 22. 42. 56. 78. 95. 109.  
 Phosphor 26.

- Phosphoreszenz 26. 90.  
Phosphorige Säure 13. 37.  
Photochemische Meßmethoden 76. 82.  
— Reaktionsgeschwindigkeit 17 ff. 76 ff.  
— — und Konzentration 77 ff.  
— — und Lichtintensität 82 ff.  
— — und Temperatur 91 ff.  
— — und Versuchsbedingungen 96 ff.  
— — und Wellenlänge 89 ff.  
Photochemischer Effekt 83.  
Photochemisches Gleichgewicht 15 ff.  
93 ff.  
Photochlorid 102.  
Photodynamische Wirkung 67.  
Photoelektrische Ströme 24. 68 ff. 72.  
— Zellen 68. 72. 82. 88.  
Photoelektrischer Effekt 25. 68.  
Photographie 5. 23. 36. 41. 42. 56. 62.  
63. 69. 70. 82 ff.  
— in natürlichen Farben 69. 90.  
Photographische Kopierverfahren 83.  
Photolithographie 63.  
Photometer 83. 88.  
Phototropie 27. 31. 89. 96.  
Pigmentbilder 62.  
Pinakone 39.  
Polymerisationen 28 ff. 72.  
Positivprozeß, photographischer 23.  
Protozoen 67.  
Pyrogallol 92.
- Quecksilberchlorid** 3. 50. 66.
- Reaktionsgeschwindigkeit** 17 ff. 76 ff.  
**Reaktionskerne** 57. 59. 66. 67.  
**Reaktionsordnung** 77.  
**Resonanzenergie** 91. 108. 109.  
**Rohrzuckerinversion, elektrochemische**  
43. 57.
- Salizylsäure** 66.  
**Sauerstoffhemmung photochemischer**  
**Reaktionen** 47. 53 ff. 56.  
**Säuren, Zersetzung** 33.  
**Schwärzung, photographische** 41. 73.  
83 ff. 85.  
**Schwärzungskurve** 87.  
**Schwefel** 26.  
**Schwefeldioxyd und Chlor** 55.  
**Schwefeldioxydzersetzung** 23.  
**Schwefeltrioxydbildung** 56. 58.  
**Schwefeltrioxyddissoziation** 21. 93.  
**Schwellenwert** 84. 87.  
**Selen** 25.  
**Sensibilisatoren, chemische** 41.  
— optische 5. 25. 41. 56. 64 ff. 73. 98.  
101.  
**Silberkeime** 73.  
**Silbersubchlorid** 23. 73. 102.  
**Silberverbindungen** 5. 23.  
**Skalenphotometer** 83.  
**Solarisation** 87. 88.  
**Solarisationsströme** 73. 88.  
**Spezifische Lichtreaktionen** 38 ff.  
**Stärke** 33. 99 ff. 103.  
**Stationärer Zustand** 14. 93.  
— — und Temperatur 93 ff.  
**Stickoxyddissoziation** 21.  
**Stickoxyduldissoziation** 21.  
**Stille elektrische Entladungen** 2. 102.  
**Stilben** 64.  
**Styrol** 30. 91.
- Tellur** 25.  
**Temperaturkoeffizient** 20. 27. 91 ff. 100.  
**Terpentinöl** 60.  
**Tithonometer** 3. 45.  
**Toluolbromierung** 71. 78. 90.  
**Toxin** 67.  
**Triphenylmethan** 32.  
 **$\alpha$ -Truxillsäure** 28. 29.
- Umlagerungen, stereoisomere** 64.  
**Umwandlungsfaktor** 94. 103.  
**Umwandlungspunkt** 96.  
**Unterchlorige Säure** 48.  
**Uransalze** 65. 66. 72. 88. 109.
- Vergiftung der Lichtkatalysatoren** 54.
- Wasser, Beeinflussung photochemischer**  
**Reaktionen** 52. 58.  
**Wasserbildung** 56. 58.  
**Wasserdissoziation** 19. 21.  
**Wasserstoffsperoxyd** 100.  
**Wasserstoffsperoxydbildung** 21. 24. 60.  
**Wasserstoffsperoxydzersetzung** 71.
- Zimtsäure** 28. 29. 31.  
**Zucker als Beschleuniger** 79.

organischen Farbstoffe. Von Prof. Dr. R. Nietzki. — 7/8: Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen. — 9/10: Ueber den Einfluss der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 11: Zur Verwertung des Zinns von Weissblechabfällen. Von Dr. Hans Mennicke. — 12: Das Gärungsproblem. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

**Achter Band. 1903.** 1/2: Die Diazoverbindungen. Von Prof. Dr. A. Hantzsch. — 3/4: Ueber die Laktone. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 5/7: Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Von Prof. Dr. R. A. Abegg. — 8: Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. Von Dr. Gustav Rauter. — 9: Die Santoningruppe. Von Prof. Dr. E. Wedekind. — 10: Chemische Verwandtschaftslehre. (Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit.) Von Prof. Dr. W. Herz. — 11: Die Nitroverbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Ueber Racemie. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. Mit 1 Abbildung. Von den Hydraten in wässriger Lösung. Von Prof. Dr. Emil Baur. Mit 6 Abbildungen.

**Neunter Band. 1904.** 1/2: Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Von Dr. George Rudorf, B. Sc. Mit 1 Abbildung. — 3/5: Das Vanadin und seine Verbindungen. Von Dr. Fritz Ephraim. Mit 1 Abbildung. — 6/7: Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. Von Dr. Gustav Rauter. — 8: Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 9/10: Der Stickstoff der Steinkohle. Von Dr. W. Bertelsmann. — 11/12: Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases. Von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 11 Abbildungen.

**Zehnter Band. 1905.** 1/2: Die Anomalie der starken Elektrolyte. Von Dr. K. Drucker. — 3/4: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 5/6: Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. Von Dr. Walter Vieweg. — 7/9: Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Von Dr. B. M. Margosches. — 10: Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Von Dr. Julius Meyer. Mit 23 Abbildungen. — 11/12: Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel. Von Dr. Paul Cohn.

**Elfter Band. 1906.** 1/2: Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. Mit 1 Kurve. — 3: Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Von Prof. Dr. W. Herz. — 4: Der Auerstrumpf. Von Dr. H. W. Fischer, Breslau. Mit 7 Abbildungen. — 5: Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. Von Prof. H. Freiherr v. Jüptner. Mit 6 Abbildungen. — 6/7: Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genussmittel. Von Dr. H. Rühle. — 8/9: Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe. Von Prof. Dr. Fr. N. Schulz. — 10/11: Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs. Von Prof. Dr. M. Scholtz. Mit 1 Abbildung.

**Zwölfter Band. 1907.** 1/3: Die Auxochrome. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 4/6: Neuere Färbetheorien. Von Prof. Dr. C. G. Schwalbe. — 7/8: Die Entwicklung der Leuchtgaszerzeugung seit 1890. Von Dr. W. Bertelsmann. Mit 38 Abbildungen. — 9/10: Kristallinisch-flüssige Substanzen. Von Prof. Dr. D. Vorländer. Mit 2 Abbildungen. — 11: Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen. Von Prof. Dr. C. G. Schwalbe. Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 12: Berzelius — Liebig — Dumas. Stellung zur Radikaltheorie 1832—1840. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. Mit 1 Abbildung.

**Dreizehnter Band. 1908.** 1/2: Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Experimentelle Untersuchungen von Prof. Dr. A. Angeli. Uebersetzt von Dr. K. Arndt. — 3/9: Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen. Von Dr. Kurt Brand. — 10: Die induzierten Reaktionen. Theorie und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung. Von A. Skrabal. Mit 1 Abbildung. — 11/12: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. II. Von Prof. Dr. Julius Schmidt.

**Vierzehnter Band. 1909.** 1/3: Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Von Harald Lundén. — 4: Die Entdeckung des Sauerstoffes. Von Dr. S. M. Jörgensen. Aus dem Dänischen von Wilhelm Ortved und Max J. B. Mit 3 Abbildungen. — 5: Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. Von Prof. Dr. E. Wedekind. Mit 5 Abbildungen. — 6: Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. Von Dr. R. Kremann. Mit 43 Abbildungen. — 8/10: Chemische Konstitution und physikalische Wirkung. Von Prof. Dr. Leopold Spiegel. — 11/12: Die Knallsäure. Von Dr. Heinrich Wieland.



L. inw.

15573

**Fünftehnter Band. 1910.** 1: Der Verteilung der wichtigsten Verteilungs-Koeffizienten zwischen W. Herz. — 2/3: Die Allotropie der chemischen Elemente. Mit 8 Abbildungen. — 4/6: Lavoisier und seine Vorläufer. Von Dr. Max Speter. — 7: Chemie der Gerbstoffe. V. Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge.

**Sechzehnter Band. 1911.** 1/3: Die Nahrungsmittel-Bekämpfung. Von Prof. Dr. A. Beythien. — 4/7: Die Farbstoffe. Von Prof. Dr. Ezio Comanducci. — 8/10: Der Stand der Indikatorfrage. zugleich ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe. Von Prof. Dr. A. Thiel. Mit 3 Abbildungen. — 11/12: Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. Juan Fages y Virgili. Mit Genehmigung des Verfassers deutsch herausgegeben von Dr. Werner Mecklenburg.

**Siebzehnter Band. 1911.** 1/5: Das Hydrosulfit. Teil I. Grundzüge der physikalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffderivaten. Von Dr. Karl Jellinek. Mit 15 Kurven. — 6/8: Die chemischen Wirkungen des Lichts. Von Dr. Fritz Weigert. Mit 2 Abbildungen.

Kdn. 524. 13. IX. 54

## Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachmänner herausgegeben von

**Dr. B. M. Margosches,**

Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

Erschienen und durch jede Buchhandlung zu beziehen sind:

- I. Band. **Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. J. Schmidt. gr. 8°. 1907. geh. M. 3.—; in Leinw. geb. M. 3.60.
- II. Band. **Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze.** Von Direktor H. Nissenon. gr. 8°. 1907. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
- III. Band. **Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. W. Herz. Mit 13 Abbildungen. gr. 8°. 1907. geh. M. 3.40; in Leinw. geb. M. 4.—
- IV./V. Band. **Elektroanalytische Schnellmethoden.** Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode. Von Dr.-Ing. A. Fischer. Mit 41 Abbildungen und 136 Tabellen. gr. 8°. 1908. geh. M. 9.40; in Leinw. geb. M. 10.—
- VI. Band. **Die Untersuchung von Eisengallustinten.** Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen. Mit 7 Abbildungen und 33 Tabellen. gr. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—
- VII. Band. **Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds.** Von Dr. L. Birckenbach. gr. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—
- IX. Band. **Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten.** Von Dr. Kurt Teichert. Mit 54 Abbildungen und 27 Tabellen. gr. 8°. 1909. geh. M. 11.40; in Leinw. geb. M. 12.—
1. **Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen.** Von Privatdoz. Dr. L. Moser. gr. 8°. 1909. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
2. **Band. Die Katalyse.** Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. Von Privatdoz. Dr. G. Woker. I. Allgemeiner Teil. gr. 8°. 1910. geh. M. 20.—; in Leinw. geb. M. 21.—

eben erschienen:

Privatdoz.  
Dr. H.,

**Die Gehaltsbestimmungen des Deutschen Arzneibuches V.** gr. 8°. 1911. geh. M. 2.40; in Leinw. geb. M. 2.80.

Privatdoz.  
Dr. J.,

**Nahrungsmittelchemisches Praktikum.** gr. 8°. 1911. geh. M. 2.40; in Leinw. geb. M. 2.80.

Untersuchungsmethoden der Nahrungs- und Genussmittelchemie. Mit 34 Abbildungen. gr. 8°. 1911. geh. M. 2.40; in Leinw. geb. M. 2.80.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000301483