

LEHRBUCH
DER
ALLGEMEINEN
PHOTOCHEMIE

von

Prof. Dr. phil. et chem.
J. PLOTNIKOW

Leiter des photochemischen Forschungslaboratoriums bei
der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin-Treptow

o. Prof. und Direktor a. D. des Chemischen Instituts
an der ehem. Kaiserlichen Universität zu Moskau.

Mit 68 Figuren im Text und einer farbigen Tafel



Berlin und Leipzig 1920
Vereinigung wissenschaftlicher Verleger
Walter de Gruyter & Co.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung :: J. Guttentag, Verlags-
buchhandlung :: Georg Reimer :: Karl J. Trübner :: Veit & Comp.

Alle Rechte, einschließlich des Übersetzungsrechts, vorbehalten.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

HERRN
GEHEIMRAT PROF. DR. W. NERNST

Für die kollegiale und rechtzeitige Freundschaftshilfe
in der schwersten Stunde meines Lebens

in tiefer Dankbarkeit

gewidmet

Vorwort.

Im Laufe der Zeit, die ausschließlich dem Studium der Photochemie gewidmet war, kam ich allmählich zu der Überzeugung, daß das nun recht groß gewordene Gebiet dieser allerneuesten Naturforschung einer grundlegenden zusammenfassenden literarischen Stütze nicht weiter entbehren darf. Ich hielt sogar die Schaffung eines ausführlichen Handbuches der Photochemie für eine wissenschaftliche Notwendigkeit, die als langersehnte Hilfe für die weitere Forschung auf diesem Gebiete sich vollauf bewähren müsse. Im Jahre 1910 kam dieser Gedanke zur vollen Reife, nachdem mit der Herausgabe meiner „Photochemie“ der erste Grundstein dazu gelegt wurde. Darauf folgte meine „Versuchstechnik“ (1912), der sich das „Photochemische Praktikum“ anschloß, das in Manuskriptform im Jahre 1914 in Moskau fertiggestellt wurde, aber dessen Schicksal mir bis heute dank den politischen Verhältnissen vollkommen unbekannt geblieben ist. Das abschließende Werk soll das vorliegende Buch bilden, das keine Kompilationsarbeit, sondern eine Neuschöpfung darstellt, die nach neuen Gesichtspunkten das wenig erforschte Gebiet aufklärt und es den Fachgenossen, wie den, sich für diesen Zweig interessierenden Physikern und Chemikern zugänglicher macht.

Die Form des Handbuches konnte leider nicht eingehalten werden, hauptsächlich kraft der politischen Ereignisse der letzten 5 Jahre und damit verknüpften persönlicher Verhältnisse. Das geschichtliche Material war nicht zur Hand, die Bücherei, die unentbehrliche Stütze jeder grundlegenden Arbeit, stand mir nicht mehr zur Verfügung, und die eigenen Erlebnisse, die möglicherweise tief in die innere Verfassung meiner spekulativen Forschung griffen, waren durchaus negativen Charakters, so daß nur die selbstloseste Überwindung und Ausdauer es zu Wege brachten, daß das Werk, wenn auch in verkürzter Form, das Licht des Tages erblicken konnte.

Die Niederschrift dieses Werkes und die Bearbeitung des seit Jahren gesammelten Materials wurde von mir im Sommer 1917 auf meinem Landgut „Schwarzer See“ im Gouvern. Riasan, begonnen. Rings herum tobte die von aller kulturmenschlichen Bande sich losgemachte

Zerstörungswut des Russenvolkes. Tag für Tag mußte ich hilflos zusehen, wie das von mir mit soviel Mühe, Arbeit und Kostenaufwand auf wirtschaftliche Höhe gebrachte Landgut durch die Anhänger Kerenskis und Tschernoffs gewaltsam zerstört und ausgeplündert bis endlich im November desselben Jahres dem Erdboden gleich gemacht wurde. Meine Landbibliothek wurde zu Zigaretten verbraucht. In Moskau, in einigen erbärmlichen Zimmerchen, fanden die Meinigen eine Zuflucht und dort, unter ununterbrochenen Geschütz- und Gewehrfeuer der Bolschewistenaufstände und darauffolgenden Schreckensherrschaft derselben, wozu sich sofort noch die Hungersnot gesellte, mußte das Werk fortgesetzt werden. Traurig und mühselig waren die errungenen Arbeitsstunden. Meine wissenschaftliche Bücherei, die ich jahrelang so liebevoll gesammelt habe, schmolz immer mehr zusammen, denn die Bücher mußten gegen das kärgliche tägliche Brot umgetauscht werden, um meine Frau und Kind dem förmlichen Hungertode entreißen zu können; meiner Stellung als Universitätsprofessor wurde ich schon in den ersten Tagen der Revolution (20. März 1917) durch das eigenmächtige, ungesetzliche und gewaltsame Vorgehen des Kultusministers, Kadetten Manuiloff, der nur Leute seiner politischen Richtung duldete, enthoben. Das erste russische photochemische Laboratorium, das ich mit viel Mühe und teilweise mit meinem Gelde gegründet habe, wurde ebenfalls liquidiert. Als die Ernährungsfrage immer akuter wurde und alle Quellen versiegten, flohen wir mit Lebensgefahr aus dem Sozialparadiese im Herbst 1918 nach der Ukraine zu den Verwandten; in Charkoff wurde der mathematische Teil dieses Werkes verfaßt. Die bolschewistische Blut- und Hungerwelle näherte sich aber der reichen und schönen Ukraine immer stärker, drohte dieselbe zu verschlingen und mich von neuem von der Kulturwelt abzuschneiden. Im Namen der neuen sozialen Gerechtigkeit bin ich zum wandernden Bettler gemacht worden, indem andere, physisch stärkere, sich auf meine Kosten bereichert haben; auch meines wissenschaftlichen Heims bin ich verlustig geworden. Ob mir das Schicksal noch einmal ein solches gönnen wird, wo ich friedlich meine wissenschaftliche Arbeit fortsetzen könnte, ist noch sehr fraglich; denn leider spielen bei Wissenschaftlern die Partei- und Nationalfragen und Vorurteile mehr als irgendwo eine Rolle. Meine Lage war verzweifelt. Aber da kam die längst ersehnte Hilfe aus Deutschland. Dank dem rechtzeitigen Eingreifen der deutschen Männer der Wissenschaft und Industrie gelang es mir nach Deutschland zu kommen und Weihnachten 1918 im Kreise meiner deutschen Freunde und Gönner in Leipzig zu verbringen. Leider konnten

meine Frau und Kind nicht mitkommen und mußten in Charkoff zurückbleiben und dank der kurzsichtigen und naiven Politik der Entente konnte ich seit 2 Jahren meiner Familie keine Nachricht geben.

Auf deutschem Boden, der für jede wissenschaftliche Forschung so fruchtbar ist, konnte ich das vorliegende Werk zum Abschluß bringen. So entstand nur ein Lehrbuch, das, wie ich glaube, doch genügend Material unserer gegenwärtigen Forschergeneration bietet, um eine weitere erfolgreiche Entwicklung auf diesem, so interessanten, wissenschaftlich und praktisch dankbarem Gebiete zu ermöglichen. So will ich hoffen, daß dieses Lehrbuch zu meinen alten Freunden noch viele neue heranziehen wird und daß die event. Unebenheiten der Form und des Inhalts nur nach ihrem wahren Sachverhalte beurteilt werden, denn kaum jemals war die Ausarbeitung eines wissenschaftlich wenig bekannten Problems unter so unleidlichen Verhältnissen zustande gekommen, als es bei der Verfassung des vorliegenden Werkes der Fall war.

Hunger, Elend, bittere Not, äußere persönliche Unsicherheit, häufig an Lebensgefahr grenzend, waren die ständigen Begleiter meiner Stubenarbeit, der nie in der langen Zeit eine halbwegs genügende Ruhe des Geistes und der Gedanken beschieden war. Nur der eiserne Wille, das Kind meiner wissenschaftlichen Schöpfung aus dem Zusammenbruch zu retten, bezwang alle Hindernisse des äußeren Lebens und ermutigte den Geist zum weiteren Ausharren. Ihm ist es zu verdanken, daß den hier zusammengefaßten Ideen meiner bisherigen Forschung ein würdiger Abschluß vergönnt werden konnte.

In der Fürsorge um unsere Mitmenschen offenbart sich die wahre Gesinnung: in der bittersten Not erkennt man die wahren Freunde; in erhöhtem Grade muß das wahrgenommen werden bei den schweren Verhältnissen, die mir beschieden waren. Deswegen bitte ich alle meine zahlreichen Freunde und Gönner, meinen innigsten und unvergeßlichen Dank für all ihre Unterstützung und warmes Mitgefühl an dieser Stelle entgegenzunehmen. Besonders hervorheben möchte ich: Prof. Walden-Rostock, Prof. Eder-Wien, Prof. Ciamician-Bologna, Prof. Stadnikoff-Odessa, Prof. Schükareff-Charkoff, Prof. Beckmann-Berlin, Prof. Birstein und Rakowsky in Moskau.

Es soll mir an dieser Stelle gestattet sein, den ehemaligen deutschen Behörden in der Ukraine, wie in Moskau, für die warme Teilnahme, die sie mir in Rußland bezeugt haben, meinen herzlichen Dank auszusprechen; insbesondere gilt das dem Charkoffer Generalkommando und meinem auf dem Wege zur Heimat verstorbenen Freunde Herrn Oberleutnant und Adjutant Dr. Sauerracker, die

meinem persönlichen Schicksal das größte Interesse widmeten. Nicht unerwähnt will ich lassen die vielen Bezeugungen reger Teilnahme Anhänglichkeit und Freundschaft, die mir seitens meiner alten deutschen Kollegen und Freunde nach Rußland übermittelt wurden, ihnen allen meinen kollegialen und herzlichen Dank.

Unvergeßlich werden mir auch die treuen Kollegen und Freunde bleiben, die inzwischen gefallen oder gestorben sind, und die zu Lebzeiten während des Krieges meiner in treuer und lieber Freundschaft gedachten. Meinen hiesigen Gönnern, den Herren Geheimrat Prof. Dr. W. Nernst und Geheimrat F. Oppenheim, dem Generaldirektor der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, die sich meiner hier so tätig und warm annahmen und mir die Möglichkeit verschafften, mich nun meiner technischen Forschungsarbeit unter günstigen Auspizien zu widmen, erstatte ich an dieser Stelle meinen ergebensten und aufrichtigen Dank. Herrn Diplomingenieur S. Robertson, ehem. Leiter der Anilinfabrik in Moskau, der, ungeachtet starker anderweitiger Inanspruchnahme, die große Mühe nicht scheute, durch eingehendes Korrekturlesen des Manuskriptes das vorliegende Werk zu unterstützen und den kulturmythologischen Abschnitt durch viele Beiträge vervollständigt hat, bitte ich an dieser Stelle meinen freundschaftlichen und verbindlichsten Dank in Empfang zu nehmen. Dank schulde ich auch dem Verlage, der meinem Werke trotz schwieriger Zeitverhältnisse eine über alles Lob vornehme und gediegene Ausstattung gegeben hat.

Indem ich nun das vorliegende Werk, das Resultat einer fast halben Lebensdauer, dem Urteil der für dieses Forschungsgebiet sich interessierenden Leserwelt übergebe, hoffe ich zugleich, daß dasselbe auch von meinen vielen Freunden und Fachgenossen nicht unbeachtet bleibt und daß sie mir mit ihrem kritischem Urteil manche vielleicht noch vorliegenden Lücken besonders im Literaturmaterial auszufüllen helfen werden. Denn Menschenwerk bleibt immer unvollkommen, und unser irdisches Los verurteilt uns leider dazu, die Wahrheit nach uns zu richten, ungeachtet dessen, daß wir uns nach ihr zu richten hätten; der alte Spruch „errare humanum est“ wird die Ewigkeit überdauern.

Berlin, September 1920.

J. Plotnikow.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung	Seite 1
----------------------	------------

Erster Teil.

Die photochemischen Grundgesetze der Lichtreaktionen und ihre charakteristischen Eigenschaften.

1. Über das Licht	5
Das Spektrum	5
Die Lichtabsorption	9
2. Über die photochemische Valenz und die Lichtempfindlichkeit der Körper	15
Über das Atommodell	15
Über die Photoaktivität der Elemente und ihrer Verbindungen .	21
Die Lichtkatalyse	40
3. Über die Grundgesetze	46
Das Prinzip der Stationarität	46
4. Einfluß der Temperatur auf die photochemischen Vorgänge	58
Allgemeines	58
Die Klassifikation der photochemischen Temperaturkoeffizienten	62
Phototrope Körper	69
Chlorknallgas	70
Photographische Platten	71
5. Klassifikation der Lichtreaktionen	72
Klassifikation der photochemischen Prozesse	76
Periodische Lichtreaktionen	80
6. Kurze Zusammenfassung der geschichtlichen Entwicklung der Photochemie	83
Die erste Periode	84
Die technisch-photographische Periode	92
Die Photochemie der Neuzeit	97
Zusammenfassende Werke über die Photochemie	100

Zweiter Teil.

Theorie und Praxis der photochemischen Kinetik, Katalyse und der Gleichgewichtszustände.

I. Die Grundlagen der Versuchstechnik und Methodik	102
Lichtquellen	102
Das Sonnenlicht	102

	Seite
Punktförmige Lichtquellen	106
a) Funken- und Metallbogenlicht.	107
b) Kohlenbogenlicht	107
c) Das Glühlicht	109
Leuchtende Bänder	110
a) Uviol- und Glaslampen	110
b) Die Quarzlampen	113
Andere Lichtquellen	116
Das Röntgen- und das Radiumlicht.	116
Lichtfilter.	117
Lichtreaktionsgefäße.	119
Über die Versuchsmethodik	130
II. Die mathematische Theorie der photochemischen Kinetik der irreversibelen Prozesse	133
Geschichtliches.	133
Allgemeines	140
I. Der einfachste Fall einer photoaktiven Komponente mit einem Streifen der photochemischen Lichtabsorption	142
Der erste Grenzfall — starke Lichtabsorption	142
Räumlich fortschreitende Lichtreaktionen	144
Zweiter Grenzfall — sehr schwache Lichtabsorption	146
Der normale Fall — für mittelgroße Lichtabsorption.	148
Ein Spezialfall	150
Spezialfall — polychromatisches Licht	151
Spiegelwirkung.	152
Das zirkulierende Reaktionsgemisch	154
Zylindrische Reaktionsgefäße.	155
Reaktionsverlauf in Lamellenschicht	158
Filterwirkung	160
Über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und den Aus- nutzungsfaktor der Lichtenergie.	165
Lichtreaktion, die von einer Dunkelreaktion begleitet wird	172
II. Eine photoaktive Komponente mit mehreren Streifen der photochemischen Lichtabsorption	174
Erster Fall — getrennte Streifen	175
Zweiter Fall — Die übereinander lagernden Streifen.	181
III. Lichtreaktion mit zwei aktiven Komponenten	185
Eine Komponente ist photoaktiv, die andere nicht.	185
Beide Komponenten sind photoaktiv.	188
Übereinanderlagernde Streifen	190
Allgemeine Formel für mehrere Komponenten	191
Über den Temperatureinfluß.	192
Über die „photochemische Ordnung“ der Reaktion	192
Beispiele zu diesem Kapitel	198
Alkoholydation durch chromsaure Salze	198

	Seite
Die Jodoformoxydation	202
Ausbleichen der Farbstoffe	204
Kaliumkobaltioxalatzersetzung	208
Die Oxydation von Jodwasserstoff	210
Lävulosezersetzung	212
Platinchlorwasserstoffsäuren	213
Oxydation von Chinin durch Chromsäure und Sauerstoff	215
III. Photochemische Gleichgewichte	217
Allgemeines	217
Gleichgewichtszustand	218
A. Dunkel-Licht-Gleichgewichte	218
Gleichgewichte mit mehreren Komponenten	222
Photoaktive Komponente mit mehreren Streifen der photochemischen Absorption	223
B. Lichtgleichgewichte	224
C. Dunkelgleichgewichte, die durch das Licht beeinflusst werden	227
Kinetik der reversibelen photochemischen Vorgänge	230
Scheinbar unkehrbare Lichtreaktionen oder falsche photochemische Gleichgewichte	240
Beispiele zu diesem Kapitel	245
Bromadditions-gleichgewichte	245
Schwefel	255
Polymerisation von β -Methylanthrazen	256
Malein-Fumarsäuregleichgewicht	257
Reine Lichtgleichgewichte	258
Halogenwasserstoffgleichgewichte	258
Ozon \rightleftharpoons Sauerstoff	265
Schwefeltrioxydbildung- und zersetzung	269
Wasserbildung und -zersetzung	271
Kohlendioxydbildung und -zersetzung	274
Ammoniak	276
Sulfurylchlorid	277
Falsche Gleichgewichte	277
Oxydation der phosphorigen Säure	277
IV. Die photochemische Katalyse	281
Allgemeines	281
Kontaktkatalyse	283
Gleichgewichtsverschiebung durch Katalyse	290
Übertragungskatalyse	292
Chemische Katalyse	293
Beispiele zu diesem Kapitel	294
Die katalytische Ozonzersetzung	294
Uranylkatalyse	295
Jodkatalyse	297
Allgemeines	298

	Seite
Autokatalyse (Oxydation von Jodwasserstoff)	298
Gleichgewichtsverschiebung (Ozongleichgewicht)	304
Übertragungskatalyse (Oxydation der phosphorigen Säure)	305
Nachwirkungserscheinungen (Wasserstoffoxydzersetzung)	306
Jodoformoxydation	308
Über die verzögernde Wirkung des Lichtes	310

Dritter Teil.

Lichtreaktionen.

Versuchsmaterial	312
I. Anorganische Photochemie	313
Achte Gruppe	313
Eisen	313
Kobalt	325
Nickel	326
Kupfer	327
Silber	332
Platin, Iridium, Palladium, Gold	358
Siebente Gruppe	363
Chlor	365
Brom	382
Jod	387
Mangan	395
Sechste Gruppe	398
Sauerstoff	399
Wasser	405
Chrom	412
Molybdän	419
Wolfram	420
Uran	421
Schwefel	429
Selen	434
Tellur	437
Fünfte Gruppe	437
Stickstoff	437
Ammoniak	438
Vanadium, Niob, Tantal	443
Phosphor	443
Arsen	446
Antimon	448
Wismut	448
Vierte Gruppe	449
Silizium	449
Zinn	450
Blei	451

	Seite
Kohlenstoff	453
Titan	454
Zirkon	455
Thorium	455
Thoriumjodid	455
Dritte Gruppe	455
Bor, Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium	455
Aluminium, Gallium, Cerium, Indium	455
Thallium	456
Zweite Gruppe	457
Zink	457
Quecksilber	457
Edersche Lösung	461
Erste Gruppe	468
II. Organische Photochemie	469
1. Intramolekulare Umwandlung	469
Stereochemische Umwandlungen	470
Intramolekulare Umwandlungen	478
Phototropieerscheinung	484
Indigo und der Purpurschneckenfarbstoff der Alten	492
2. Photochemische Polymerisation und Kondensation	495
Äthylenreihe	496
Äthylen	496
Vinylbromid und -chlorid	496
Verbindungen mit zwei Doppelbindungen	502
Die Azetylenreihe	506
Aromatische Reihe	508
Naphthalin und seine Derivate	511
Benzolreihe und Varia	512
Varia	513
Herstellung der Kautschuke, Harze und Öle auf photochemischem Wege	515
3. Photolyse	521
Aldehyde, Alkohole, Ketone	523
Kohlehydrate	526
Organische Säuren	531
Photolyse der Diazverbindungen	540
Hydrolyse	543
Der Verbindungen mit offner Kette	543
Mit Ringsprengung	546
Zersetzung der Halogenverbindungen im Lichte	547
4. Photochemische Oxydationen	550
Aldehyde, Alkohole	552
Aromatische Verbindungen	558
Organische Säuren	566

	Seite
Photooxydationen in Gegenwart von Brom	576
Öle, Fette, Harze und andere Verbindungen	578
Varia	582
Farbstoffoxydationen	585
Pyramine	590
Die Oxydation der Leukoverbindungen	593
Farbstoffsensibilisatoren	594
5. Photosynthese	597
Assimilationsvorgang	601
Aldehyde, Alkohole, Ketone	618
Verschiedene Synthesen	621
Photohaloidierung	624
Halogensubstitution	629
Aliphatische Verbindungen	630
Photochlorierungen	632
Aromatische Verbindungen	633
Bromsubstitution	634
Einwirkung des Lichtes auf Eiweißstoffe	636

Vierter Teil.

Die angewandte Photochemie.

Allgemeines	638
Photochemische Reproduktionsverfahren	640
Die photographischen Verfahren mit Silbersalzen	641
Das latente Bild	644
Die Theorie des latenten Bildes	651
Über die Sensibilisierung der Platten	656
Der Einfluß von Ozon und Wasserstoffperoxyd auf die photographische Platte	657
Die Entwicklung	658
Das Fixieren	661
Die Verstärkung der Negative	662
Das Abschwächen der Negative	663
Tonieren	667
Die Plattencharakteristik	667
Die Theorie	667
Über die fabrikmäßige Herstellung der Trockenplatten und Papiere	679
Photographie mit Eisensalzen	682
Die Photographie mit Chromsalzen	685
Farbenphotographie	689
Historische Notizen	699
Die vom Verfasser veröffentlichten wissenschaftlichen Werke und Abhandlungen	704
Namen- und Sachregister	707

Einleitung.

Es wurde von mir ein Handbuch für Photochemie geplant. Aber wegen der speziellen Umstände, die im Vorworte kurz erläutert wurden, war ich nicht in der Lage, die Literaturangaben nach Wunsch zu vervollständigen, und aus diesem Grunde mußte ich diesem Werke die Form eines Lehrbuches geben.

Dies Werk verfolgt das Ziel, dem vorgeschrittenen Photochemiker die Möglichkeit zu geben, in das neue Gebiet sich zu vertiefen und sich neue Wege zur eigenen Forschung zu bahnen.

Auch für den Lehrer soll dies Werk als Nachschlagebuch bei den Vorlesungen und beim Unterricht im Laboratorium dienen. Zu gleicher Zeit gestatte ich mir in der Folge, meine verehrten Leser, auf eine Reihe von Arbeitsgebieten, deren Bearbeitung mir persönlich nicht möglich war, aufmerksam zu machen, mit der festen Zuversicht, daß deren Erforschung für die weitere Entwicklung der Photochemie von Bedeutung sein wird.

Als Ergänzung zu diesem Lehrbuche sind meine beiden vorangegangenen Werke, die „Photochemie“ und die „Photochemische Versuchstechnik“ anzusehen. Der vorliegende Band, der die Lichtreaktionen behandelt, ist in vier große Abschnitte eingeteilt. Im ersten Abschnitte werden die „Allgemeinen Gesetzmäßigkeiten und Grundgesetze“ mit einer kurzen geschichtlichen Entwicklungsübersicht der Photochemie näher besprochen. Im zweiten Abschnitte sind die „Grundlagen der mathematischen Theorie der Lichtreaktionen“ gegeben. Der dritte und der größte Abschnitt behandelt das ganze vorhandene Versuchsmaterial und zerfällt in zwei Teile: in den anorganischen und organischen.

Der letzte vierte Abschnitt ist der „Angewandten Photochemie“ gewidmet. Dieses Gebiet, die Photographie ausgeschlossen, ist heutzutage das am wenigsten erforschte und entwickelte, und man

darf die Hoffnung aussprechen, daß es in der allernächsten Zeit die ihm gebührende Stufe der Entwicklung erlangt.

Die mathematische Theorie der Lichtreaktionen, die den Kern dieses Werkes bildet, fußt auf den photochemischen Grundgesetzen, die in dem ersten Teile abgeleitet worden sind; die Richtlinien zur Klassifikation des Versuchsmaterials ergab die in demselben Teile erörterte Arbeitshypothese des Verfassers über die Photoaktivität der Elemente und ihrer Verbindungen.

Dem Leser kann möglicherweise auffallend erscheinen, daß in diesem Buche der heutzutage so modern gewordenen Quantenhypothese so wenig Aufmerksamkeit gewidmet wird. Der Grund dieses Verhaltens liegt darin, daß dieses Gebiet meines Erachtens erst in dem Anfangsstadium seiner Entwicklung sich befindet, und die Versuche, diese Hypothese zum Aufbau der Theorie der Lichtreaktionen zu verwenden, stoßen vorläufig auf Schwierigkeiten einer ungenügenden Anpassungsmöglichkeit. Deshalb mußte ich mich begnügen, bei der Besprechung der Arbeiten einzelner Forscher nur ihre Gesichtspunkte über dieses Thema auszuführen.

Bei der Beschreibung der geschichtlichen Entwicklung eines derartigen Gebietes, wie dasjenige der Photochemie, die einerseits ihren Anfang schon seit vorgeschichtlichen Anfängen ableitet, ihre technische Entwicklung erst seit 100 Jahren begonnen hat, und andererseits in ihrer rein wissenschaftlichen Entwicklung erst im Anfangsstadium sich befindet, stößt man bei dem Versuch der richtigen Wertschätzung der verschiedenen Entdeckungen, Erfindungen und Prioritätsfragen auf eigenartige Schwierigkeiten.

Es werden z. B. Entdeckungen gemacht, die ganz in Vergessenheit geraten, um nach geraumer Zeit nochmals zum Vorschein zu kommen, und erst nachdem erfolgt die weitere Entwicklung des daraus abgeleiteten Forschungsgebietes. Auch werden manchmal Gedanken ausgesprochen und formuliert, deren richtige Bedeutung und Wertung den Urhebern entgehen, um erst später durch andere Forscher in ihrer vollen Tragweite erkannt und dementsprechend auch verwertet zu werden. Nun fragt es sich, wem soll die Priorität in diesen Fällen zugesprochen werden? Dem rein historischen Entdecker oder dem, der tatsächlich die Entwicklung dieses Gebietes gefördert hat.

Es kommen auch Fälle vor, wo an der Entwicklung eines Gedankens oder Gesetzes mehrere Forscher beteiligt sind, und erst durch ihre gemeinsame Bemühung und Arbeit erhält der entsprechende Gedanke oder das Gesetz seine endgültige verwendbare Fassung. Die richtige und rechtzeitige Einschätzung der Bedeutung

irgendwelcher neuen Entdeckungen und Theorien ist keineswegs leicht. Oft geschieht es, daß man irgendwelchen modernen Anschauungen oder Hypothesen, oder einfach geschickt gewählten Schlagwörtern, infolge des Einflusses irgendeiner bedeutenden Persönlichkeit, oder aus nationaler Eitelkeit viel mehr Aufmerksamkeit schenkt, als sie es verdienen. Als Folge davon kann eine Vernachlässigung anderer Zweige dieses Gebietes und dadurch eine Verzögerung ihrer Entwicklung eintreten. Es ist nicht immer leicht einzelnen Personen, den vorhandenen modernen Strömungen entgegenzutreten, um die Entwicklung einer Wissenschaft in andere, mehr Erfolg versprechende Bahnen zu lenken.

Erst nach vielen Jahrzehnten lassen sich auf Grund wirksamer Tatsachen die Unfruchtbarkeit oder der wahre Wert irgendwelcher Entdeckungen oder Theorien erkennen, und dann erst gelangt man zur Einsicht, wie viel unnütze Arbeit und Zeit erspart wären, falls man rechtzeitig den richtigen Forschungsweg betreten hätte. So hat z. B. die rasche technische Entwicklung der Photographie einen verderblichen Einfluß auf die Entwicklung der reinen Photochemie gehabt, indem sie die Aufmerksamkeit aller auf diesem Gebiete arbeitenden Geister damaliger Zeit auf sich lenkte, und die wissenschaftliche Entwicklung der reinen Photochemie, wie es weiter unten bei der geschichtlichen Entwicklung der Photochemie ausführlich geschildert wird, auf viele Jahrzehnte verzögerte. Viele übliche und verbreitete Anschauungen vieler photochemischer Probleme sind veraltet und erfordern eine Neubearbeitung.

Es wäre sehr erwünscht, die Regelung derartiger Fragen einer ständigen internationalen Forschungskommission zu überlassen, damit einzelnen Forschern, besonders wenn sie auf den fraglichen Gebieten tätig waren oder sind, nicht die endgültige Spruchfassung bei der Erklärung der fraglichen Probleme widerspruchlos zugebilligt wird. Denn trotz aller Bemühungen des menschlichen Geistes, die Richtschnur der Objektivität auf dem Forschungsgebiete einzuhalten, allzu oft wird derselbe durch die Anziehung des subjektiven Imperativs abgelenkt.

Beim Verfassen dieses Werkes mußte auch die weitere Entwicklung der Photochemie ins Auge gefaßt werden. Es wäre erwünscht, daß in erster Linie die Grundgesetze und die Gesetzmäßigkeiten allgemeinen Charakters theoretisch und experimentell bearbeitet und gründlich erforscht würden. Weiter ist es notwendig, dem Gebiete der organischen Photosynthese mehr Aufmerksamkeit zu schenken, als es bisher geschehen ist, denn das ist ein sehr

wichtiges Gebiet, von dessen Erforschung die weitere erfolgreiche Entwicklung der Bodenkultur und der photochemischen Technik in hohem Grade abhängig sind. In zweiter Stelle können die photogalvanischen Erscheinungen und die Farbenphotographie eingereicht werden. Was die einfache Photographie anbetrifft, so kann nur der berechtigte Wunsch ausgesprochen werden, daß das Silbersalzverfahren durch andere einfachere und billigere ersetzt werde.

Zum Schluß meiner Einleitung sei mir gestattet, den innigsten Wunsch auszusprechen, daß mein Werk, trotz der unausbleiblichen Lücken, den Kollegen wie den Anfängern den erwünschten Nutzen und gesuchte Anregung darbieten möge.

Erster Teil.

Die photochemischen Grundgesetze der Lichtreaktionen und ihre charakteristischen Eigenschaften.

1. Über das Licht.

Das Spektrum.

Das Ziel der photochemischen Forschung ist die möglichst vollständige und mannigfaltige Nutzbarmachung der uns von außen zuströmenden Energie der Sonne und der künstlichen Lichtquellen. Auf den ersten Augenblick kann es befremdend erscheinen, daß auch eine Verwertung der künstlichen Lichtquellen in Frage kommen kann, weil sie einen Energieverbrauch bereits erfordern, von der Sonne aber erhalten wir dieselbe kostenlos. Dieser scheinbare Widerspruch findet seine Begründung in den besonderen Eigenschaften des Lichtes.

Das Wort „Licht“ ist kein festbestimmter Begriff. Wir haben rotes, grünes, ultraviolettes, ultrarotes, Röntgenlicht, Mondlicht, Sonnenlicht usw. Meistens bezeichnet diese Ausdrucksweise nur die Lichtquelle, die uns Licht spendet, von den verschiedenen Lichtarten, die sie enthält, besagt sie uns nichts. Von diesen Lichtarten hat jede ihre besondere Eigenschaften und sie üben mitunter eine entgegengesetzte photochemische Wirkung auf die Körper aus.

Woher kommt das, und worauf ist dieser Unterschied der Eigenschaften der verschiedenen Lichtarten begründet?

Betrachtet man einen, mit weißem Sonnenlicht beleuchteten, Spalt durch ein Prisma, so wird kein Spalt, sondern ein in leuchtenden Farben gefärbtes Band wahrgenommen. Wir erhalten das sogenannte sichtbare Sonnenspektrum, bei dem die Farben in der bekannten Reihenfolge aufeinander folgen.

Die Spektralfarben sind, wie man zu sagen pflegt, monochromatisch und können weiter auf keine Weise zerlegt werden.

Bei näherer Untersuchung hat sich das Resultat ergeben, daß diese verschieden gefärbten Strahlen sich dadurch voneinander unter-

scheiden, daß sie verschieden große Schwingungen hervorrufen. Die roten Strahlen schwingen am langsamsten, die violetten am stärksten; je größer die Frequenz der Oszillation, desto durchgreifender ist die Wirkung der Strahlen auf einen Körper. Man kann auch die verschiedenen Strahlen, wie es üblich ist, durch die Wellenlängen charakterisieren. Da die Wellenlängen den Schwingungen umgekehrt proportional sind, so besitzen die roten Strahlen die größten Wellenlängen und die violetten die kürzesten.

Das Spektrum ist aber nicht durch die sichtbaren Strahlen begrenzt, sondern erstreckt sich nach beiden Seiten enorm weithin; den roten Strahlen folgen die ultraroten Wärmestrahlen und die elektrischen, den violetten die ultravioletten und schließlich die Röntgenstrahlen.

Auf der Tafel I ist das ganze Spektrum der strahlenden Energie veranschaulicht. Man kann das Spektrum als eine Spannungsreihe der strahlenden Energie betrachten, deren innere Spannung mit der Schwingungszahl wächst. Aus diesem Grunde haben für uns die Strahlen der kürzeren Wellenart ein besonderes Interesse, da sie die stärksten chemischen Wirkungen ausüben müssen, was auch in der Tat zutrifft.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß das „Licht“ nur dann für uns einen photochemischen Sinn haben kann, falls gleichzeitig die, in ihm enthaltenden, Wellenlängen oder Schwingungszahlen angegeben sind.

Wir haben keine Lichtquelle, die das gesamte Spektrum der strahlenden Energie aussendet. So sendet z. B. die Nernstlampe die sichtbaren und Wärmestrahlen und keine ultravioletten Strahlen aus. Die Röntgenröhren senden nur Röntgenstrahlen aus. Das Funkenlicht, das Metall- und Quecksilberbogenlicht senden vorzugsweise die ultravioletten Strahlen aus.

Das Sonnenlicht sendet wiederum hauptsächlich die sichtbaren und Wärmestrahlen und das Ultraviolett nur bis zu $290 \mu\mu$ Wellenlänge aus.

Daraus ist ersichtlich, daß wir mit der Ausnutzung der Sonnenstrahlen allein, die des chemisch wirksamsten ultravioletten Teiles vollständig ermangeln, nicht auskommen können, und demzufolge sind wir gezwungen, auch andere, an ultravioletten Strahlen besonders reiche, Lichtquellen zu verwenden.

Die für uns in Betracht kommenden künstlichen Lichtquellen werden durch den elektrischen Strom erzeugt, der seinerseits durch Verbrennung der Kohle oder Holz gewonnen wird. Die Kohle ist

Tafel I. Das Spektrum der strahlenden Energie.

Strahlenart	Schwingungszahl pro 1 ⁷	Wellenlänge	Entdecker
Röntgenstrahlen . . .	von $3 \cdot 10^{16}$ bis $3 \cdot 10^{19}$	von 0.01 bis $0.1 \mu\mu$	Wien, Röntgen (1885)
	„ $3 \cdot 10^{18}$ bis $3 \cdot 10^{17}$	„ 0.1 „ $1 \mu\mu$	
Unerforscht	„ $3 \cdot 10^{17}$ „ $3 \cdot 10^{15}$	„ $1 \mu\mu$ „ $100 \mu\mu$	—
Kürzeste ultraviolett- ten Strahlen	„ $3 \cdot 10^{15}$ „ $1,5 \cdot 10^{15}$	„ 100μ „ $200 \mu\mu$	Cornu (1878) Schumann (1893)
Ultravioletten Strahlen	„ $1,5 \cdot 10^{15}$ „ $75 \cdot 10^{13}$	„ $200 \mu\mu$ „ $400 \mu\mu$	
Sichtbares Spektrum .	„ $75 \cdot 10^{13}$ „ $375 \cdot 10^{12}$	„ $400 \mu\mu$ „ $800 \mu\mu$	Newton (1666)
Ultraroten Strahlen .	„ $375 \cdot 10^{12}$ „ $300 \cdot 10^{12}$	„ $800 \mu\mu$ „ 1μ	Herschel (1700)
Wärmestrahlen	„ $300 \cdot 10^{12}$ „ $3 \cdot 10^{12}$	„ 1μ „ 10μ	Langley (1886)
„		„ $10 \mu\mu$ „ 61.4μ	Rubens (1896)
„		„ $10 \mu\mu$ „ 97μ	„ (1910)
Unerforscht		„ 100μ bis 1000μ (1mm)	—
Kürzesten elektrischen Wellen	„ $3 \cdot 10^{11}$ „ $3 \cdot 10^9$	„ 1 mm bis 4 mm	Lampa (1895)
Elektrische Wellen .		„ 1 mm „ 6 mm	Lebedeff (1895)
„	„ $3 \cdot 10^9$ „ $3 \cdot 10^8$	„ 1 cm „ 10 cm	Righi (1894)
„		„ 10 cm „ 1 m	Lodge (1890)
„	usw.	„ 1 m „ 10 m	Hertz (1889)
„		„ 10 m „ 100 m	—
„		„ 100 m „ 1 km	Feddersen (1862)
„		„ 10 km „ 100 km	Tesla (1893)
„		„ 100 km „ 1000 km	Lodge (1888)

Photometrische Bezeichnungen und Werte.

Bezeichnung: Ein Mikron $\mu = 10^{-3}$ mm; ein Millimikron $\mu\mu = 10^{-6}$ mm (ein Milliontel des Millimeters); ein Angstroem $0,1 \mu\mu = 10^{-7}$ mm; Lichtgeschwindigkeit $v = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sek.; Wellenlänge λ ; Schwingungszahl pro Sek.

$\nu = \frac{v}{\lambda}$; die Energie zur Lostrennung eines Elektrons $e = h\nu$; h = das Plancksche Wirkungselement = $6.5 \cdot 10^{-27}$ erg/sec. N = die Zahl der Moleküle im Grammol = $6.2 \cdot 10^{23}$. Die Energie der Lostrennung der Elektronen in Grammol $E = N h \nu = 4 \cdot 10^{-3} \nu$ (abgerundet). Der Durchmesser der Moleküle schwankt von 1—10 $\mu\mu$.

Die exterrestrische Solarkonstante bei normaler Inzidenz auf 1 cm² pro 1' in gr/cal. ist im Durchschnitt gleich $S_t = 1,93 \frac{\text{gr/cal.}}{\text{cm}^2/\text{min}}$, wobei auf den sichtbaren Teil nur 1.13 also 55 % fällt.

aber nichts anderes als die während Millionen von Jahren, und Holz die während Jahrzehnten aufgespeicherte Energie der Sonne. Somit können wir unsere künstlichen Lichtquellen als Lichttransformatoren betrachten, die das Licht der längeren Wellen der Sonne in das

der kürzeren des Quecksilber- oder Metallbogenlichtes, Funken- oder Röntgenlichtes verwandeln.

Durch die äußersten ultravioletten Strahlen können wir Wirkungen hervorrufen, die wir auf keine andere Weise erzielen können. Deshalb sind sie für uns von besonderer Bedeutung, und jeder weitere Fortschritt in der technischen Vervollkommnung der künstlichen Lichtquellen, insbesondere wenn es sich um die Erweiterung des ultravioletten Strahlenbereichs handelt, ist nur mit Freude zu begrüßen.

Der großen Bedeutung des Sonnenlichtes für unser Dasein, der in ihm enthaltenen gewaltigen Energiemengen, und der starken Abhängigkeit der chemischen Wirkung von der Wellenlänge haben nicht nur die Laien, sondern auch die Mehrzahl der Gelehrten nicht genügend Aufmerksamkeit geschenkt.

Diese Form der Energie ist so zart, so fein, daß sie eine direkte mechanische Wirkung auf unsere Sinne nicht ausübt? Sie drückt nicht, wie die Schwere, sie rüttelt den Körper nicht auf, wie z. B. ein Hochspannungsstrom, sie brennt nicht wie irgendein glühendes, flüssiges Metall, sondern sie leuchtet Tag pro Tag hinein, und ganz unmerklich vollzieht sie die gewaltige Arbeit der Aufspeicherung der Energie in den grünen Pflanzen, in denen nur etwa $\frac{1}{20000000}$ in Form der chemischen Energie uns nutzbar gemacht wird, der übrige Teil aber geht nutzlos verloren. Spielend kann das Licht, und besonders das künstliche, ultraviolette derartige chemische Zersetzungen oder Umwandlungen vollbringen, die auf keine andere Weise erzielt werden können.

Und der Einfluß der ultravioletten Strahlen, ihrer Wirkung nach, dürfte vielleicht mit der Wirkung einer Temperatur von vielen zehntausenden Grad verglichen werden. Solche große Energieaufspeicherung ist in dem scheinbar harmlosen Lichtstrahl verborgen.

Man muß die Phantasie sehr stark anstrengen, um sich einigermaßen eine Vorstellung von der gewaltigen Energiespannung, die eine Lichtwelle von großer Frequenz in sich trägt, machen zu können; dann wird man erst begreifen können, warum dem Lichte die Kraft eigen ist, solche wunderbare Reaktionen, die in Form von Spaltungs- und synthetischer Reaktionen sich ermitteln lassen, zu vollbringen

Je länger die Wellenlänge des einwirkenden Lichtes ist, desto schwächer ist auch sein Angriffsvermögen und umgekehrt, je größer die Schwingungszahl ist, desto kräftiger wirkt es ein. Es kann den Anschein erwecken, daß hier eine einfache lineare Beziehung be-

stehen müsse, und demzufolge die größte Wirkung bei den Röntgenstrahlen zu erwarten wäre, da sie die kleinste Wellenlänge und größte Schwingungszahl besitzen. Diese Schlußfolgerung wäre richtig, falls die Lichtreaktionen nur Funktion des Lichtes allein wären. Das ist aber nicht der Fall, denn die lichtchemische Wirkung muß auch eine Funktion des Chemismus des entsprechenden Körpers sein, also in erster Linie von dem inneren Bau der Atome aus den Elektronen und ihrer Größe abhängen. Die Lichtschwingungen, die den Eigenschwingungen der Elektronen im Inneren der Atome und Moleküle am meisten sich nähern, müssen auch die stärkere Wirkung ausüben, demzufolge ist zu erwarten, daß die äußersten ultravioletten Strahlen, deren Wellenlänge etwa $1-100 \mu\mu$ dem Moleküldurchmesser etwa $1-10 \mu\mu$ sich am meisten nähert, also die Strahlen, die sich in dem noch unerforschten Gebiete zwischen den Röntgenstrahlen und Schumannschen Strahlen befinden, auch die stärkste Wirkung ausüben müssen; dagegen die Röntgenstrahlen selbst, die so kleine Wellenlängen besitzen, daß sie fast ungehindert die Körper passieren, müssen auch eine schwächere Wirkung ausüben.

Die chemische Wirkung muß weiter mit der Vergrößerung der Wellenlänge wieder abnehmen und bei den Wellenlängen, die ihrer Größe wegen wieder die Moleküle ungehindert passieren, also bei elektrischen Wellen wieder aufhören. Die Wirkung hört aber praktisch schon bei Wärmestrahlen auf, da diese Schwingungen schon so wenig Spannungsenergie haben, daß sie das Molekül nicht angreifen können.

Somit erstreckt sich der chemisch aktive Teil des großen Spektrums der strahlenden Energie von den längeren Röntgenstrahlen bis zu den längeren Wärmestrahlen, mit einem Maximum in äußerstem Ultraviolett.

Die Lichtabsorption.

Es gibt keine Körper, die das ganze Lichtspektrum ungehindert durchlassen. Irgendein Teil von dem Spektrum wird nicht durchgelassen oder, wie man zu sagen pflegt, absorbiert. Erfolgt die Absorption in unsichtbaren Teilen des Spektrums, so erscheint der Körper farblos oder weiß. Wird aber ein Teil vom sichtbaren Spektrum absorbiert, so erscheint der Körper in komplementären Farben gefärbt.

Jeder Körper besitzt ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Reflexionsvermögen; dies ist eine Funktion des Brechungsvermögens

und wird nach Fresnel durch folgende Formel für senkrechte Incidenz des einfallenden Lichtes charakterisiert:

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$$

wo n das Brechungsindex der einfallenden Strahlen bedeutet.

Der Rest $(1 - R)$ dringt in den Körper ein.

Es ist klar, daß ein Lichtstrahl, der in den Körper eingedrungen und von demselben absorbiert wird, in seiner Intensität abgeschwächt wird, und je mehr er in die Tiefe des Körpers eindringt, desto mehr verliert er an seiner Stärke, und ist die Körperschicht unendlich dick, so wird schließlich das ganze Licht absorbiert.

Somit ist die Lichtintensitätsveränderung eine Funktion der zu durchdringenden Körperschicht. Ist das Absorptionsvermögen des Körpers groß, so wird das ganze Licht schon in dünnen Schichten vollständig absorbiert; ist es dagegen schwach, so sind dazu größere Schichten erforderlich. Ist die Schichtdicke nicht genügend groß genommen, um eine vollständige Absorption herbeizuführen, so tritt ein Teil des Lichtes abgeschwächt aus dem Körper heraus.

Für die Veränderung der Lichtabsorption mit der Schichtdicke gelten folgende Gesetze, die nur für das monochromatische Licht anwendbar sind. Bezeichnen wir die nach der Reflexion in den Körper eindringende Lichtintensität durch J und die Schichtdicke des Körper durch p , so ist nach Lambert die Veränderung der Lichtintensität dJ_x , mit der Schichtdicke dx , der an der Stelle x herrschenden Lichtintensität J_x proportional, d. h.

$$-\frac{dJ_x}{dx} = iJ_x.$$

Nach der Umformung erhalten wir den Ausdruck:

$$\frac{dJ}{J} = -i dx.$$

Die Integrierung ergibt uns:

$$\ln J = -ix + \text{konst.}$$

\ln — bedeuten die natürlichen Log.)

Bei $x = 0$ ist $J_x = J$ — der Anfangsintensität und demzufolge erhalten wir $\text{konst} = \ln J$.

Nach der Einstellung dieses Wertes in die obige Integrierungsformel und entsprechende Umformungen können wir dem Lambert'schen Gesetze für die Schichtdicke $x = p$ folgende Gestalt geben:

$$i = \frac{\ln J - \ln J_p}{p}$$

oder

$$J_p = J e^{-iv}.$$

Mit Hilfe der ersten Formel können wir den Proportionalitätsfaktor i , den wir als „Lichtabsorptionskonstante“ bezeichnen wollen, bestimmen; dazu brauchen wir nur die Lichtintensitäten bei verschiedenen Schichtdicken zu messen. Die Methoden der quantitativen Bestimmungen der Lichtintensitäten sind ausführlich in meiner Photochemischen Versuchstechnik¹ beschrieben. Die zweite Formel gibt uns die Möglichkeit, die Lichtintensität J_p mit der das Licht aus dem Körper von der Schichtdicke p austritt, zu bestimmen, falls i schon vorher bestimmt worden ist. Die Werte für e^{-ip} können direkt mittels der entsprechenden Tabellen für Funktion e^{-x} , die ebenfalls in meinem Buche¹ angegeben sind, berechnet werden. Nehmen wir $J = 100 \%$ an, so erhalten wir die Lichtschwächungen auch in Prozenten. Nimmt man statt natürlichen, die dekadischen Logarithmen, so erhalten die beiden oben angegebenen Formeln folgende Gestalt:

$$\varepsilon = \frac{\log J - \log J_p}{p}$$

und

$$J_p = J 10^{-\varepsilon p}.$$

Der Proportionalitätsfaktor ε wird gewöhnlich als Extinktionskoeffizient bezeichnet; wir wollen ihn als „dekadische Absorptionskonstante“ bezeichnen. Zwischen der normalen und der dekadischen Konstante besteht folgende Beziehung

$$\varepsilon = m i \quad \text{oder} \quad i = \frac{\varepsilon}{m},$$

wo m der Modul der natürlichen Logarithmen $m = \log_{10} e = 0.4343$ bedeutet.

Das Lambertsche Gesetz gilt nur für feste einheitliche Körper. Bei den Lösungen wird die Lichtabsorption noch durch die Konzentration beeinflusst, demzufolge muß das Lambertsche Gesetz abgeändert werden. Béer nahm an, daß die Lichtintensitätsveränderung noch der Konzentration des gefärbten Stoffes proportional ist, d. h., daß

$$-\frac{dJ_x}{dx} = i c J_x,$$

wo c die Konzentration bedeutet.

Die Integrierung dieser Gleichung ergibt uns das Beersche Gesetz gemäß folgender Formel:

$$i = \frac{\ln J - \ln J_p}{c p} \quad \text{oder} \quad \varepsilon = \frac{\log J - \log J_p}{c p}$$

und

$$J_p = J e^{-icp} \quad \text{oder} \quad J_p = J 10^{-\varepsilon pc}$$

¹ J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik, Leipzig (1912).

Ist die Konzentration in Grammolen genommen, so heißen die Konstanten i und ϵ — die molaren Lichtabsorptionskonstanten.

Wie zu ersehen ist, verändert sich die austretende Lichtintensität nicht, wenn das Produkt cp konstant bleibt; ebenso konstant muß in diesem Falle auch die Größe i oder ϵ sein. Ist das nicht der Fall, und ändert sich die Konstante i oder ϵ mit der Konzentration, so ist

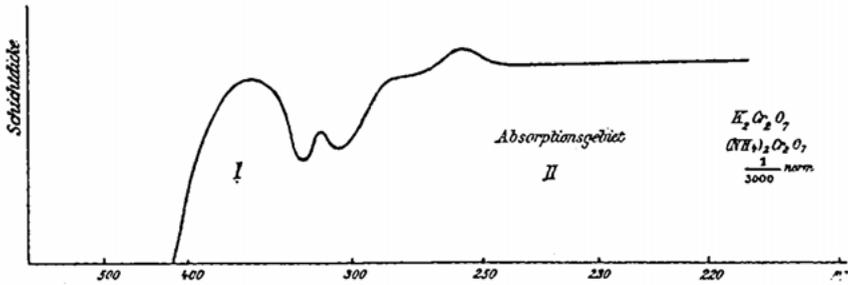


Fig. 1.

das Beersche Gesetz für den entsprechenden Körper ungültig. Das Beersche Gesetz ist in allen Fällen gültig, wo mit der Konzentrations-, Temperatur- und Lösungsmitteländerung keine Veränderung der chemischen Zusammensetzung, sei es infolge der Dissoziation,

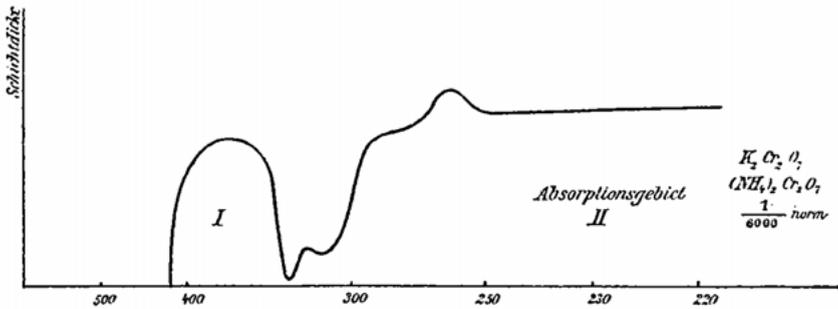


Fig. 2.

Assoziation, Umlagerung usw., eintritt; und umgekehrt, aus der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes können wir auf die eingetretenen chemischen Umsetzungen schließen, und unter günstigen Umständen dieselben, auch messend, verfolgen. Die Absorptionskonstanten sind Funktionen der Wellenlängen; zeichnet man diese auf ein Diagramm auf, so erhält man die für jeden Körper eigentümliche Lichtabsorptionskonstantenkurve. Diese verändert sich im allgemeinen mit dem Lösungsmittel. Ein solches Diagramm stellt ein vollständiges Bild

der bei dem untersuchten Körper obwaltenden Lichtabsorptionsverhältnisse dar.

Eine Vorstellung über die herrschenden Absorptionsverhältnisse kann man sich mittels einer photographischen Aufnahme des Absorptionsspektrums verschaffen. Meistens verfährt man auf diese Weise, daß man eine Reihe von Aufnahmen bei verschiedenen Konzen-

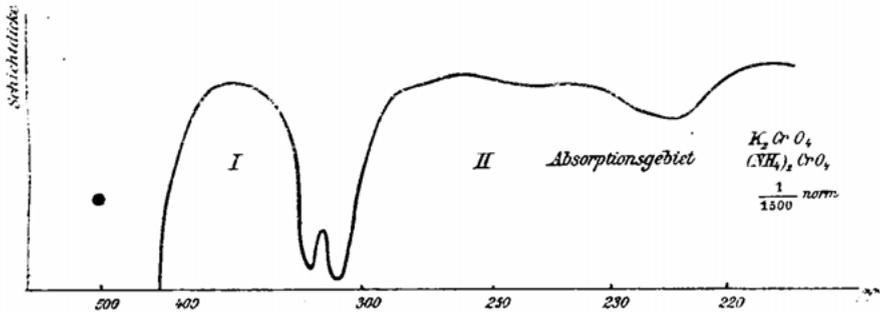


Fig. 3.

trationen und Schichtdicken macht; dann erhält man ein Spektrogramm, wie es auf den Figg. 1—4 vorgeführt ist. Sie stellen uns Absorptionskurven von Ammoniumbichromat und -chromatlösungen in Wasser dar. Eine derartige Absorptionskurve kann natürlich die

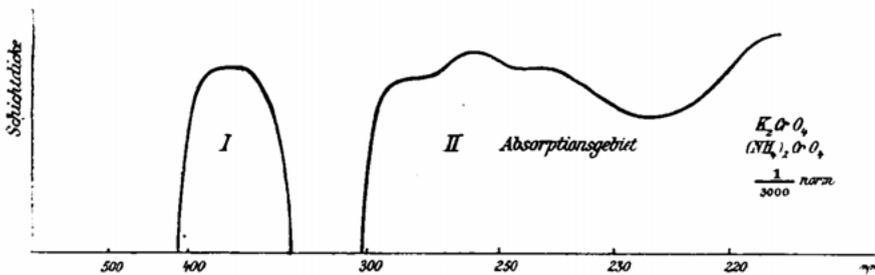


Fig. 4.

Konstantenkurve nicht ersetzen; sie wird von verschiedenen Faktoren, wie Expositionsdauer, Entwicklungsdauer, Temperatur, Solarisationserscheinungen usw. mehr oder weniger stark beeinflußt und ist deshalb für strenge quantitative Untersuchungen ungeeignet. Dafür hat sie sich als ein gutes Hilfsmittel bei dem Studium der Konstitutionsverhältnisse der organischen Körper erwiesen. Die spektroskopischen Untersuchungen sind rein qualitativen und orientierenden Charakters.

Die obigen Formeln geben uns die Möglichkeit, das absorbierte Licht quantitativ zu bestimmen. Ist die Beleuchtungsfläche gleich S , so ist die eintretende Lichtmenge gleich SJ und die austretende SJ_p , demzufolge ist die vom Körper absorbierte Lichtmenge gleich:

$$A = S(J - J_p).$$

Stellen wir den Wert für J_p aus der Formel ein, so erhalten wir für die absorbierte Lichtmenge den Ausdruck:

$$A = SJ[1 - e^{-ipc}].$$

Ist die Lichtabsorption infolge der großen Werte von i , p oder c sehr groß, was durch den großen Wert des Produktes ipc gekennzeichnet wird, so wird die Funktion $e^{-ipc} = 0$ sein, und wir erhalten eine vollständige Lichtabsorption, die gleich

$$A = SJ$$

ist.

Um die absorbierte Lichtmenge im energetischen Maße zu erhalten, muß man J in energetischem Maße bestimmen, was auf verschiedene Weise, wie z. B. mittels Bolometers, Thermoelemente, usw. ausgeführt werden kann. Es ist selbstverständlich, daß diese Bestimmungen für jede in Frage kommende Wellenlänge ausgeführt werden muß.

Dies kann auf diese Weise geschehen, daß entweder für jede Wellenlänge diese Bestimmung ausgeführt wird, oder man bestimmt die gesamte Energie und zugleich die Verteilung derselben nach den Wellenlängen, woraus man die Energie für jede einzelne Wellenlänge leicht berechnen kann. Zugleich muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß wenn zwei verschiedene Wellenlängen die gleiche Energie ergeben, sie photochemisch noch nicht gleichwertig sind, und die kürzere Wellenlänge tiefgreifendere chemische Wirkungen ausüben kann. Nehmen wir z. B. die roten Strahlen und die äußersten ultravioletten: wenn ihre Energien nach Kalorien gemessen auch gleich sind, so üben doch die ultravioletten Strahlen eine kräftigere Wirkung, als die roten, aus. Ähnlich wie man an einer kleinen Flamme sich die Finger verbrennen kann, während in einer großen Wanne sich ruhig baden kann, obgleich ihr kalorimetrischer Wertinhalt größer ist, als derjenige der Flamme. Die Größe der photochemischen Ausnutzung ist eine komplizierte Funktion der Schwingungszahl und der inneren Struktur der photoaktiven Körper.

2. Über die photochemische Valenz und die Lichtempfindlichkeit der Körper.

Auf einer Seite haben wir verschiedene Lichtarten des großen Strahlenspektrums vor uns und auf der anderen Seite die verschiedenartigsten chemischen Körper. Beim Zusammentreffen der beiden Energieformen kann unter Umständen eine Wechselwirkung zwischen diesen stattfinden, indem die Lichtenergie aufgenommen wird und neue chemische Körper entstehen.

Aber nicht jede Lichtart wirkt auf einen Körper ein, und nicht jeder Körper ist lichtempfindlich. Woher kommt das? Um diese Frage zu beantworten, müssen wir uns in das innere Wesen dieser Vorgänge ein wenig vertiefen.

Das Licht ist eine Wellenbewegung, und der Körper besteht aus Atomen, die ihrerseits aus Elektronen aufgebaut sind. Die letzteren sind auf bestimmte Weise räumlich zueinander geordnet und befinden sich in verschiedenartigem Schwingungszustande. Um eine chemische Wirkung hervorrufen zu können, müssen die Lichtwellen die Molekelstruktur derart zu erschüttern imstande sein, daß gewisse Verbände der Elektronen aufgelöst oder geschwächt werden, und eine Umgruppierung der Elektronen, d. h. eine chemische Umsetzung stattfinden kann. Es ist klar, daß die lichtchemische Wirkung im engen Zusammenhange mit dem inneren Bau der Atome und Moleküle stehen muß und demzufolge müssen wir uns anfangs in dieselben einen Einblick verschaffen.

1. Über das Atommodell.

Die gewöhnlichen Gitter, mit denen die Spektren erzeugt werden, enthalten etwa 1000 bis 2000 Teilstriche pro Millimeter. Die mit Hilfe dieser Gitter erzeugten Spektren erstrecken sich nur bis zum äußersten Ultraviolett. Ein Röntgenspektrum können wir auf diese Weise nicht erzeugen, da das Gitter zu grob ist; wir müssen dazu ein viel feineres Gitter, das 1000000 Teilstriche (ein Teilstrich in der Größenordnung eines $\mu\mu$) pro Millimeter enthält, verwenden. Künstlich können wir derartige Gitter nicht herstellen. Dem Physiker v. Laue ist die glückliche Idee gekommen, natürliche Gitter, nämlich die Kristalle, zu verwenden. In Kristallen sind bekanntlich die Atome in Schichten gitterförmig geordnet, und der Abstand zwischen den

Schichtdicken ist der Größenordnung nach etwa gleich $80 \mu\mu$. Ein Röntgenstrahl wird durch Kristallgitter zerlegt und wir bekommen charakteristische Spektralfiguren, die uns einerseits die Wellenlängen der Röntgenstrahlen zu messen, und andererseits den inneren Bau des Kristalls zu bestimmen gestatten.

Die Röntgenstrahlen, die von der metallischen Antikathode herühren, ergeben ein charakteristisches Linienspektrum des betreffenden Metalls; da es sich hierbei um Schwingungen von hoher Frequenz handelt, so werden diese Spektren als Hochfrequenzspektren bezeichnet.

Jedes Metall, als Antikathode genommen, ergibt Linien von bestimmter Wellenlänge, die um so kürzer sind, je größer das Atomgewicht des betreffenden Metalles ist. Es hat sich weiter ergeben, daß ganze Gruppen von Elementen einen ähnlichen Bau aufweisen. Besteht die Antikathode aus einer Legierung, so erscheinen die Linien der beiden Metalle im Spektrum. Ist die Antikathode mit einem Salz bedeckt, so erscheinen die Linien aller Elemente, aus denen dies Salz besteht. Führen wir statt Wellenlängen ihre Schwingungszahlen ein, so ergibt sich folgende, von Moseley entdeckte, Gesetzmäßigkeit: die Quadratwurzel aus der Schwingungszahl ist der Ordnungszahl (und nicht dem Atomgewichte) der Elemente proportional. Wenn wir auf ein Diagramm die Ordnungszahl auf die Abszissenachse, und die Quadratwurzel aus den Schwingungszahlen auf die Ordinatenachse auftragen, so erhalten wir eine gerade Linie. Mit Hilfe dieses Gesetzes können wir die neu entdeckten Elemente sofort richtig einordnen, und die vorhandenen Lücken ergeben uns unzweideutig die Stelle der noch unentdeckten Elemente.

Die gewöhnlichen Linienspektren der Elemente sind wiederum Funktionen des Atomgewichts des Elementes und seiner Stellung im periodischen System. Um diese scheinbar widersprechende Erscheinung zu verstehen, müssen wir uns, wenn auch in einer beschränkten Form, mit den neuen Theorien der Atomstruktur vertraut machen. Zuerst wurde von Rutherford die Annahme gemacht, daß die Atome aus positiven Kernen bestehen, deren Ladung sich proportional der Ordnungszahl verändert und um die die Elektronen kreisen. Der dänische Forscher Bohr hat die Rutherford'sche Kerntheorie noch weiter sehr sinnreich ausgebildet und daraus seine wichtigen Schlüsse gezogen, die mit den experimentellen Tatsachen gut übereinstimmen. Es wird zu weit führen, die Theorie von Bohr, Debye, Vegard u. and. in allen ihren Einzelheiten hier

vorzuführen, und darum begnügen wir uns mit der Beschreibung eines schematischen Modells, das den inneren Sinn und das Wesen der ganzen Theorie deutlich veranschaulicht.

Nach Bohr besteht das Atom aus einem positiven Kern, der so viel positive Ladungen enthält, wie es seiner Ordnungszahl entspricht. Rund um diesen Kern bewegen sich in elliptischen Bahnen die Elektronen, deren Gesamtzahl gleich den positiven Ladungen ist, somit stellt nach außen das Atom ein elektrisch neutrales System dar. Die Elektronen sind in verschiedene Zonen verteilt und da auf bestimmte Weise räumlich koordiniert, von denen die äußere Zone

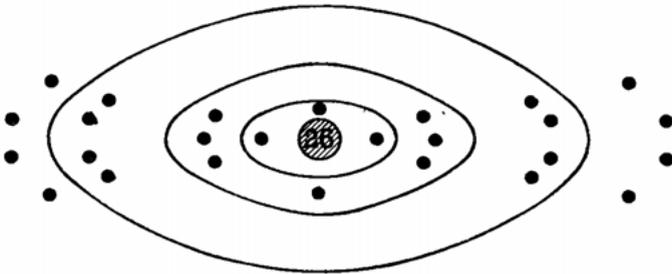


Fig. 5. Eisen, Ordnungszahl 26.

die freien Valenzelektronen, die die Wertigkeit eines Elementes bestimmen, enthält. In der Fig. 5 ist ein solches schematisches Atommodell für Eisen abgebildet. Die räumliche Koordination seiner Elektronen in den Koordinationszonen ist noch unbekannt und hier willkürlich angegeben. Seine Ordnungszahl ist 26.

Es stellt uns sozusagen ein Sonnensystem dar, mit dem Unterschiede aber, daß im Sonnensystem die Planeten in beliebigen Entfernungen vom Zentrum kreisen können, dagegen können sich die Elektronen nur in vom Kern bestimmten Abständen, die sich zueinander als ganze Zahlen verhalten, bewegen, und die Bewegungsgeschwindigkeit muß ebenfalls eine bestimmte sein. Diese Beschränkung wird dadurch bedingt, weil die Aufnahme und Abgabe der Energie, in Form des emittierenden Lichtes, durch die Elektronen nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft in Form von Lichtquanten erfolgt. Die rechnerische Durchführung zeigt, daß die Radien der möglichen elliptischen Bahnen sich wegen der Lichtquantenausstrahlung oder -aufnahme zueinander verhalten müssen wie die Quadrate der aufeinanderfolgenden ganzen Zahlen, also wie 1 : 4 : 16 : 25 : 36 usw., und daß die Geschwindigkeit des Elektrons um so kleiner sein muß, je weiter es vom Kern entfernt ist, so daß sich die Geschwindigkeiten

auf diesen Bahnen zueinander verhalten wie $1:1/2:1/3:1/4\dots$ usw. Die Verteilung der Elektronen in einem Ringe kann auch keine willkürliche sein. Es ist wohl von Bohr, Vegard und anderen Forschern die Zahl der Ringe und die Elektronenverteilung in ihnen für verschiedene Elemente angegeben worden, aber einer strengen Prüfung konnten die Atommodelle noch nicht unterworfen werden, und sie besitzen demzufolge einen mehr oder weniger problematischen Charakter. Nur für Wasserstoff, der die einfachste Struktur eines Ringes rund um den Kern mit einer positiven Ladung, weil die Ordnungszahl Eins ist, und eines kreisenden Elektrons darstellt, lassen sich die Bahnen und Geschwindigkeit des Elektrons inathematisch leicht ermitteln. Um das Elektron vom Atom loszureißen, müssen wir ihm Energie zuführen, die um so größer ist, je näher es sich dem Kreise befindet, d. h. je kleiner seine Kreisbahn ist. Für verschiedene aufeinanderfolgende Bahnen nimmt die Arbeit ab, wie $\frac{1}{1^2} : \frac{1}{2^2} : \frac{1}{3^2} : \frac{1}{4^2} \dots$ usw.

In einem bestimmten Volum, z. B. 1 cm^3 haben wir viele Trillionen von H-Atomen, die in steter Bewegung sich befinden, die um so größer ist, je höher die Temperatur ist. Die Elektronen werden durch Stöße von einer Bewegungsbahn zu der anderen übergeführt. Erfolgt der Übergang von einer größeren, also weiter entfernten Bahn zu der näher stehenden, so muß das Elektron Energie in Form des Lichtes abgeben und dabei eine bestimmte ganze Zahl von Lichtquantenenergie, die einer bestimmten Schwingungszahl entspricht, emittieren. Fällt z. B. ein Elektron von dritter Bahn auf die zweite, so muß die Schwingungszahl proportional

$$\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}$$

sein, aus der vierten auf die zweite =

$$\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}$$

sein, usw. usw.

Die allermöglichsten Schwingungen werden demzufolge durch die Formel

$$V = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

wiedergegeben, wo R eine Konstante, deren Wert $= 3,290 \cdot 10^{15}$ ist, und als Rydbergsche Konstante bezeichnet wird. Wir müssen demzufolge ein Auftreten einer Serie von Linien erwarten. Und

tatsächlich fand Balmer, daß die Schwingungszahlen der Wasserstofflinien durch die Formel

$$V = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

wiedergegeben werden, wobei R dieselbe Größe, die von Bohr rein theoretisch berechnet wurde, besitzt. Somit erhalten wir eine glänzende Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment, was darauf hindeutet, daß die Bohrsche Theorie auf richtigen Grundlagen aufgebaut ist.

So einfach, wie das Wasserstoffatom, ist kein anderes gebaut.

Beim Heliumatom, dessen Kern zwei positive Ladungen besitzt, und bei dem zwei Elektronen in einem Ringe sich bewegen, sind schon verschiedene Anordnungen der Elektronen zueinander möglich. Sie können z. B. auf besonderer oder auf derselben Bahn rotieren. Aus verschiedenen Gründen ergibt sich, daß nur die zweite Möglichkeit hier vorhanden sein kann. Die meisten der Serienlinien des Heliums konnten rechnerisch ermittelt werden, aber noch nicht alle. Auch hier wurde dieselbe Größe für die Rydbergsche Konstante gefunden und berechnet. Bei anderen Elementen vom komplizierteren Bau konnte eine genaue Anwendung der Bohrschen Atomtheorie noch in keiner Weise geschehen.

Bei ihnen sind mehrere aufeinanderfolgende Ringzonen von Elektronen besetzt. Die Elektronen in Ringzonen sind auf bestimmte Weise räumlich koordiniert. Die Ausstrahlung des Lichtes kann dabei dadurch hervorgerufen werden, daß entweder ein ganzer äußerer Ring sich in einen inneren einschiebt, oder daß einzelne Elektronen aus dem äußeren in einen inneren Ring hineinspringen. Die Ermittlung aller möglichen Schwingungen eines solchen komplizierten Systems ist eine äußerst schwierige Aufgabe. Auch die Erscheinungen der Bandenspektren werden auf diese Weise erklärt. Die äußeren Ringe ergeben die längeren und die inneren die kürzeren Wellenlängen. Es läßt sich leicht beweisen, daß die Quadratwurzel der großen Schwingungen der innersten Ringe der Ladungszahl des Kernes proportional sind; da aber die Ladungen der Ordnungszahl proportional sind, so ergibt sich daraus das Moseleysche Gesetz, daß die Quadratwurzel aus der Schwingungszahl der Ordnungszahl proportional ist.

Somit können wir alle Gesetzmäßigkeiten der Linien-, Banden- und Hochfrequenzspektren theoretisch ableiten. Man muß nur dazu das Atommodell jedes einzelnen Elementes richtig aufstellen, und die Aufstellung einer solchen Tafel, die uns die richtige räum-

liche Struktur aller Elemente ergibt, ist nur eine Frage der Zeit. Prinzipiell ist diese Frage schon als gelöst zu betrachten und die Spektren stellen uns die Spiegelbilder des inneren Atombaus dar.

Für uns Photochemiker ist die praktische Lösung dieses Problems ebenso von großer Bedeutung. Werden wir einmal im Besitze der Atomstruktur für alle Elemente sein, so werden sich alle photochemischen Eigenschaften viel präziser definieren und auch manche vorausbestimmen lassen.

Der äußere Ring, der die freien Valenzelektronen enthält, ist die eigentliche Sphäre der photochemischen Wirkung für die gewöhnlichen Strahlen, und die photochemischen Eigenschaften hängen von der räumlichen Konfiguration der Elektronen ab. Diese Eigenschaften sind atomistischen Charakters und sind periodische Funktionen der Elemente. Diese Valenzelektronen stellen so z. s. die photochemische Valenz dar, die die Eigenschaften der Lichtreaktionen charakterisieren müssen.

Für die gewöhnlichen Dunkelreaktionen ist die räumliche Koordination dieser Valenzelektronen in der äußeren Ringzone ausschlaggebend, weil sie das Auftreten verschiedener Werte bei ein und demselben Elemente bedingt; diese Elektronen sind demzufolge verschieden fest an das Atomsystem gebunden, was bei chemischen und elektrochemischen Vorgängen durch das Auftreten verschiedener Wärmeeffekte gekennzeichnet wird.

Für die Lichtreaktionen dagegen ist diese Erscheinung und die inneren Energieverhältnisse der Moleküle von untergeordneter Bedeutung, weil diese auf Kosten der von außen zuströmenden Energie stattfinden, und die Größe der einwirkenden Lichtenergie und die Aufnahmefähigkeit derselben durch die Valenzelektronen hierbei ausschlaggebend sind.

Wie die Strahlen, die in dem noch unerforschten Gebiete des Spektrums zwischen den Schumannschen und Röntgenstrahlen liegen, auf die Körper wirken werden, wissen wir nicht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sie auch die inneren Ringe beeinflussen und demzufolge auch viel durchgreifendere und eigenartige photochemische Wirkungen ausüben werden können. Ob das Licht auch den Kern selbst beeinflussen kann, ist fraglich. Wäre das der Fall so könnte man durch das Licht auch die radioaktiven Umwandlungen beeinflussen können.

Perrin nimmt an, daß aus dem Erdinneren besondere Ultraröntgenstrahlen ausströmen, die den radioaktiven Zerfall verursachen, der eigentlich ein endothermer Vorgang ist. Derartige starke Energie-

strahlung müßte sich schon auf irgendwelche Weise bemerkbar machen. Der radioaktive Zerfall müßte durch absorbierte Strahlen hervorgerufen werden und in hintereinander gelagerten Schichten ein verschiedener sein. Aus dem Erdinneren strömende Ausstrahlung dürfte keine gleiche sein, sondern, je nach der stattgefundenen Absorption in der Erdkruste selbst, durch verschiedene Mengen radioaktiver Körper — verschieden ausfallen. Demzufolge müßte auch die Radioaktivität mit dem Orte sich ändern. Ähnliche Strahlung müßte in noch stärkerem Maße von der Sonne ausgesandt werden. Aber wie gesagt, es gibt vorläufig noch keine Anzeichen dafür, daß die Radioaktivität eine Art photochemischen arbeitspeichernden Vorgang höherer Ordnung sei.

Wir können heutzutage nur den lebhaftesten Wunsch aussprechen, daß die Physiker uns schon in der allernächsten Zeit mit den Atommodellen bescheren, damit dieselben auch die theoretische Photochemie auf die richtigen Wege leiten, wodurch ihre erfolgreiche Entwicklung ermöglicht wird.

2. Über die Photoaktivität der Elemente und ihrer Verbindungen.

Elemente.

Jeder Körper absorbiert irgendeinen Teil des großen Lichtspektrums, das sich von etwa $1000 \mu\mu$ bis $0,01 \mu\mu$ erstreckt; vollständig lichtdurchlässige Körper gibt es nicht. Chemisch wirksam können nur die von Körpern absorbierten Strahlen werden, und zwar ist es erfahrungsgemäß nur ein geringer Teil der absorbierten Strahlen, dem eine chemische Wirksamkeit zukommt. Im folgenden bezeichne ich diesen Teil des Spektrums als den Streifen der „photochemischen Absorption“. Das übrige wird rein „thermisch“ absorbiert. Ein Körper kann auch mehrere Streifen der photochemischen Absorption besitzen, die mitunter voneinander weit entfernt liegen und sogar unter Umständen entgegengesetzte Wirkung ausüben.

Die photochemische Wirkung ist in ihrem primären Stadium ein lichtelektrischer Vorgang und wird bedingt durch die räumliche Lagerung der Valenz-Elektronen im lichtempfindlichen Atom. An dem festen inneren Atomkern, der nur beim radioaktiven Zerfall erschüttert und verändert werden kann, haften die freien Valenzelektronen, die die Bindung der Atome zu Molekülen herbeiführen. Diese Valenzelektronen können durch das Licht angegriffen und derart erschüttert werden, daß eine Lockerung, unter Umständen ein Losreißen des Verbandes zwischen den Atomen stattfindet. Als Folge davon:

tritt eine chemische Umsetzung ein. Nun entsteht die Frage, warum nicht bei jedem Molekül eine chemische Einwirkung des Lichts stattfindet, und welche Vorbedingungen zu dieser Einwirkung nötig sind?

Wir besitzen zur unzweideutigen Beantwortung dieser Frage noch keine wissenschaftlichen Grundlagen und sind auf den Weg der Hypothese angewiesen. Wir nehmen an, daß lichtempfindlich oder „photoaktiv“ nur die Verbindungen oder Elemente sein können, die noch freie Valenzelektronen übrig haben, d. h. „photochemisch ungesättigt“ sind. Sind aber alle Valenzelektronen abgesättigt und enthält eine Verbindung überhaupt keine freien Valenzelektronen, so muß sie lichtunempfindlich sein, weil das Licht keinen Angriffspunkt findet. Wir kommen so zu der Arbeitshypothese, daß nur photochemisch ungesättigte Verbindungen lichtempfindlich sein können.

Ich will nun versuchen, das im dritten Teile dieses Lehrbuches der allgemeinen Photochemie gesammelte Versuchsmaterial vom Standpunkte dieser Arbeitshypothese zu betrachten, und beginne mit den Elementen. In der Tafel II sind die Elemente nach dem periodischen System geordnet.

Die angewandte Lichtempfindlichkeitskala ist ziemlich willkürlich und wurde dem Gefühle nach aufgestellt, weil wir noch keinen Maßstab für Lichtempfindlichkeit besitzen. In der Mitte, wo die mehrwertigen, d. h. diejenigen Elemente sich befinden, denen die meisten Valenzelektronen anhaften, sind auch die photoaktivsten Elemente angehäuft, während an den seitlichen Rändern der Tabelle die Elemente der nullten Gruppe stehen, die keine freien Valenzelektronen besitzen, und die auch nicht photoaktiv sind. Denkt man sich die Tabelle zylinderförmig aufgerollt, so erhält man eine Spirale, auf der die Elemente in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen sind.

Bei einem Teil der Elemente fehlen die Angaben über ihre Lichtempfindlichkeit. Eigentlich müssen auch diese lichtempfindlich sein, weil sie freie Valenzelektronen enthalten. Hier sei jedoch darauf aufmerksam gemacht, daß eine Lichtempfindlichkeitsangabe wertlos ist, wenn nicht auch die Wellenlänge der chemisch einwirkenden Strahlen angegeben wird. Eine praktische Prüfung auf Lichtempfindlichkeit ist aber nur in einem begrenzten Teile des Spektrums möglich, der von etwa $800 \mu\mu$ bis etwa $200 \mu\mu$ reicht. Was über $200 \mu\mu$ bis zu den Röntgenstrahlen liegt, bleibt vorläufig infolge des Fehlens entsprechender Lichtquellen für uns verschlossen. Auch das vorhandene, besonders das von älteren Forschern her-

rührende Versuchsmaterial, ist in dieser Beziehung sehr mangelhaft. Denn die meisten Forscher benutzen entweder Kohlenbogenlicht oder Sonnenlicht. Diese beiden Lichtquellen liefern uns Strahlen, die höchstens bis $290 \mu\mu$ reichen. Dabei wurde meistens noch mit gewöhnlichen Glasgefäßen gearbeitet, welche nur die Strahlen bis etwa $350 \mu\mu$ durchlassen. Deshalb kann eine Verbindung, die in der älteren Literatur als lichtunempfindlich angegeben wird, sich bei der Behandlung mit der Quarzlampe dennoch als lichtempfindlich erweisen. Wären wir im Besitz von Lichtquellen, deren Strahlen jenseits des Ultravioletts liegen, so würden wohl auch die Elemente der beiden ersten Gruppen sich als lichtempfindlich erweisen.

Je mehr Valenzelektronen an einem Elemente haften, und je größer sein Atomgewicht ist, desto leichter läßt es sich durch das Licht beeinflussen, d. h. desto größere Wellenlängen und geringere Schwingungszahl werden wirksam sein; tatsächlich sehen wir, daß die schweren und die in der Mitte liegenden Elemente meistens gegen sichtbares Licht empfindlich sind. Ein Element kann jedoch auch mehrere weit voneinander liegende Streifen der photochemischen Absorption besitzen, die mitunter auch entgegengesetzte photochemische Wirkung ausüben können. Die Elemente der vertikalen Reihen müssen eine große Ähnlichkeit in bezug auf die innere Struktur und demzufolge auch weitgehende Übereinstimmung der photochemischen Eigenschaften haben. In der Tat lassen schon die bis jetzt bekannten Tatsachen auf interessante Gesetzmäßigkeiten schließen.

Nachdem ich den photochemischen Temperaturkoeffizienten für eine Reihe von Reaktionen in flüssigem Zustande, die Brom oder Jod als photochemische aktive Komponente enthielten, gleich 1,40 gefunden hatte, war es für mich klar, daß hier eine uns noch unbekannte Gesetzmäßigkeit vorliegt, die mit der Periodizität der Elemente im engsten Zusammenhange stehen muß. Meine Vermutung, daß auch der Temperaturkoeffizient für Chlor gleich 1,40 sein muß, wurde durch die Untersuchungen von Benrath-Tuchel und Nasaroff bestätigt.

Der Temperaturkoeffizient ist demnach als eine charakteristische atomistische photochemische Konstante anzusehen. Das gleiche trifft offenbar auch für die Streifen der photochemischen Absorption zu. Für die Elemente der 7. Gruppe Chlor, Brom, Jod läßt sich, nach den von A. Coehn und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen, die Existenz zweier Streifen der photochemischen Ab-

sorption — eines im blau-violetten Teile und des anderen etwa bei $220 \mu\mu$ — annehmen. Die beiden Streifen üben eine entgegengesetzte Wirkung aus. Der oben angegebene Temperaturkoeffizient 1,40 gehört zu dem ersten Streifen. Ob der zweite Streifen bei $220 \mu\mu$ denselben Wert ergeben werde, ist fraglich. Die weiteren Versuche können uns darüber Aufschluß geben. Es ist sehr erwünscht, daß ähnliche Bestimmungen der Streifen der photochemischen Absorption und der photochemischen Temperaturkoeffizienten bei allen anderen Vertikalgruppen ausgeführt werden. Wir können schon jetzt sagen, daß für die 6. Gruppe Ur, W, Mo, Cr, O der Temperaturkoeffizient gleich 1,03 sein wird. Es ist weiter anzunehmen, daß die Elemente der Gruppe S, Se, Te auch ein- und denselben Temperaturkoeffizienten haben werden. Vermutlich wird er gleich 1,40 oder noch größer sein. Die photoaktivsten Elemente müssen aus denselben Gründen auch die stärkste photokatalytische Wirkung in freiem Zustande, wie auch in Form ihrer Verbindungen ausüben. Und das trifft auch zu.

Bekanntlich sind Ur, Fe und Haloide sehr starker Lichtkatalysatoren. Wenden wir uns jetzt der Frage über die Photoaktivität der Verbindungen zu.

Verbindungen.

Enthält eine Verbindung irgendwelche Elemente, die photochemisch nicht abgesättigt sind, so muß sie lichtempfindlich sein.

Im Wasser H_2O ist Sauerstoff mit 2 Valenzen an Wasserstoff gebunden; da Sauerstoff 6wertig ist, also 6 freie Valenzelektronen hat, so bleiben noch 4 Valenzelektronen frei. Demnach ist diese Verbindung photochemisch ungesättigt und demzufolge lichtempfindlich. In der Tat zersetzt sich Wasser bekanntlich im ultravioletten Lichte in H_2 und O_2 . Dagegen sind im Methan CH_4 alle Valenzen des 4wertigen Kohlenstoffs an Wasserstoff gebunden. Diese Verbindung ist vollständig gesättigt, und demzufolge muß sie in reinem Zustande, also bei Abwesenheit anderer Körper, wie Cl_2 , O_2 , H_2O usw. und irgendwelcher Katalysatoren, lichtbeständig sein. Tatsächlich konnten Berthelot und Gaudechon keine Zersetzung oder Polymerisation von Methan im ultravioletten Lichte herbeiführen. Die ganze Paraffinreihe muß aus denselben Gründen lichtbeständig sein, desgleichen die Cyclomethylene, wie Cyclohexan, usw. In der Literatur liegen noch keine experimentellen Angaben über die Lichtempfindlichkeit dieser Verbindungen vor. Ersetzt man aber bei

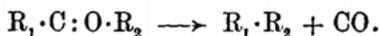
diesen lichtbeständigen Körpern den Wasserstoff durch Cl, Br, J, O, S oder andere freie Valenzelektronenreiche Elemente oder Radikale, so werden sie photoaktiv. Äthan ist beständig, dagegen Äthyljodid schon nicht mehr, usw. Die Silberhaloide, AgNO_2 , AgCO_3 , AgN_3 usw., sind sehr lichtempfindlich, dagegen AgNO_3 fast gar nicht. Es ist ähnlich dem KNO_3 , u. a. im äußersten Ultraviolett schwach lichtempfindlich. Der Grund dieser merkwürdigen Tatsache ist in der besonderen Koordinierung der Valenzelektronen des Ag-Atoms zu suchen, die in diesen Verbindungen abgesättigt sein müssen.

In der letzten Zeit entstand eine Polemik zwischen Ch. Winther und Eder in bezug auf die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Lösung. Winther behauptet auf Grund seiner Versuche, daß die Edersche Lösung an sich nicht lichtempfindlich sei, sondern nur infolge der vorhandenen Spuren von Eisensalzen. Eder findet wiederum, daß auch die aus reinsten Präparaten hergestellte Lösung in Ultraviolett lichtempfindlich ist, und daß der Zusatz von Eisensalzen die Lichtempfindlichkeit erhöht und die Lichtempfindlichkeitsgrenze bis in den sichtbaren Teil des Spektrums verschiebt. Vom Standpunkte unserer Anschauungen können wir diese Frage zugunsten von Eder entscheiden und zwar aus folgenden Gründen. Die primäre Reaktion besteht im Zerfall des Quecksilberoxalats $2\text{HgC}_2\text{O}_4$ in $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{CO}_2$. Quecksilber ist hier abgesättigt, dagegen Sauerstoff in dem Oxalaträdiral nicht. Deshalb muß diese Verbindung lichtempfindlich sein und zwar im ultravioletten Lichte. Eisensalze sind auch lichtempfindlich, weil das Eisen nicht vollständig abgesättigt ist und noch freie Valenzen besitzt. Es ist gegen das sichtbare Licht empfindlich. Deshalb muß ein Eisensalz-zusatz den Spektralbereich der Empfindlichkeit nach dem sichtbaren Ende des Spektrums verschieben, d. h. einen neuen Streifen der photochemischen Absorption einführen und eine Vergrößerung des Zerfalls herbeiführen, was nach Eder auch in der Tat eintritt.

Was die Richtung des Reaktionsverlaufs bei den Lichteinwirkungen anbetrifft, so ist anzunehmen, daß die Tendenz besteht, photochemisch gesättigte Verbindungen zu bilden. In diesem Falle müssen die Vorgänge einseitig verlaufen, d. h. irreversibel sein; ist dies aber nicht der Fall, so können stationäre Gleichgewichtszustände eintreten, die durch das Licht verschiedener Wellenlänge, unter Umständen auch durch Temperatur, nach der einen oder anderen Richtung hin geleitet werden können. Es ist klar, daß die „Angriffsstelle“ der Lichteinwirkung an den Stellen liegen muß, wo die „ungesättigten“ Elemente oder Radikale sich befinden. An diesen

Stellen erfolgt die Lockerung der Verbände, der Eintritt neuer Gruppen unter dem Lichteinflusse oder Zersplitterung des Moleküls in kleinere Bestandteile. Im folgenden sollen nun die obigen Schlußfolgerungen an dem vorhandenen Versuchsmaterial geprüft werden, und zwar will ich hier nur die charakteristischsten Reaktionstypen näher behandeln und von dem dargelegten Standpunkte aus betrachten und prüfen. Die ausführliche Behandlung dieser Frage und die Beschreibung der charakteristischen photochemischen Reaktionsklassen erfolgt in dem dritten Teile dieses Buches.

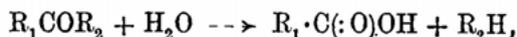
I. Photolyse und photochemische Polymerisation. Aldehyde, Ketone und Alkohole $R \cdot C(H):O$; $(R_1)(R_2)C:O$; $(R_1)(R_2)CHOH$. Der Sauerstoff besitzt hier noch 4 freie Valenzelektronen. Demzufolge wird an dieser Stelle das Molekül vom Lichte angegriffen, und es wird das Bestreben bestehen, den Sauerstoff samt dem Kohlenstoff aus dem Verbände loszureißen. Da dabei eine vollständig gesättigte Verbindung entstehen kann, so muß die Photolyse z. B. bei den Ketonen nach dem Schema verlaufen



So zersetzt sich Aceton auf folgende Weise:



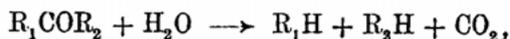
Ist aber ein anderer Körper zugegen, so wird er die Tendenz haben, an dieser Stelle mit dem einen Teil des Moleküls sich zu verbinden, wobei der andere Teil eine gesättigte Verbindung ergeben muß. Nimmt man z. B. als Hilfskörper Wasser an, so erhalten wir eine Hydrolyse, die nach folgendem Schema verlaufen muß:



d. h. es muß eine Säure und ein vollständig gesättigter lichtbeständiger Kohlenwasserstoff sich bilden. So wird z. B. Aceton auf folgende Weise hydrolysiert:



Die Säuren zersetzen sich, wie wir weiter unten sehen werden, unter Bildung von Kohlensäure, so daß diese Reaktion als eine Zwischenstufe angesehen werden muß. Als Endresultat erhalten wir demzufolge:



d. h. zwei vollständig lichtbeständige Verbindungen. Bei kompliziert gebauten Molekülen sind auch andere Fälle denkbar, nämlich, daß

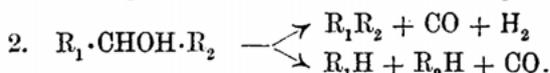
während des Zerfalls noch Umlagerungen und Synthesen stattfinden. So zerfällt z. B. Pinakolin in Acetaldehyd und Butylen:



In diesem Falle entsteht wieder ein ungesättigtes Gebilde, das weiteren Umsetzungen unterliegt. Die Aldehyde zersetzen sich nach der allgemeinen Formel $\text{R} \cdot \text{C}(\text{H}) : \text{O} = \text{RH} + \text{CO}$. Es bildet sich dabei ein lichtbeständiger gesättigter Kohlenwasserstoff RH. So zersetzt sich z. B. Önanthol (Heptanol) in Hexan und Kohlenoxyd:



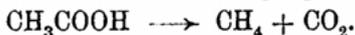
Die Alkohole zerfallen nach denselben Regeln



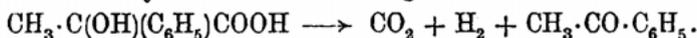
Es bilden sich die lichtbeständigen Verbindungen RH, R_1R_2 und H_2 . Obgleich CO ungesättigt ist, ist es doch derart beständig, daß das gewöhnliche Licht es nicht zu zersetzen vermag.

Organische Säuren $\text{R} \cdot \text{C}(\text{O})\text{OH}$. Diese enthalten zwei Sauerstoffatome, bei denen nur je zwei Valenzelektronen abgesättigt sind; also bei jedem sind noch 4 Valenzelektronen frei, die durch das Licht angegriffen werden. Da sie aber am Kohlenstoff sehr fest haften, so werden sie das Bestreben haben, bei ihrer Loslösung aus der Verbindung auch das C-Atom mitzureißen. Dies kann um so leichter geschehen, weil nach der Entfernung des CO_2 , als Rest eine photochemisch vollständig gesättigte Verbindung übrigbleibt. Demzufolge muß im Lichte die Reaktion stattfinden: $\text{RCOOH} = \text{RH} + \text{CO}_2$.

Das trifft auch in der Tat zu. Da bei dieser Reaktion eine vollständig gesättigte Verbindung sich bildet, die durch das Licht nicht angegriffen wird, so ist dieser Vorgang irreversibel:



Kompliziert gebaute Säuren oder solche, die andere ungesättigte Elemente enthalten, bilden noch verschiedene andere einfacher gebaute, aber mitunter auch ungesättigte Verbindungen. So zersetzt sich z. B. *a*-Phenylmilchsäure nach folgendem Schema:



Es bildet sich somit ein Keton, das nach unseren vorherigen Angaben noch weiter zersetzt werden kann. Das Versuchsmaterial über die Photolyse verdanken wir in erster Linie den französischen Forschern Berthelot und Gaudechon. Berechnen wir die Verbrennungswärmen der Ausgangsstoffe und der sich nach der Photo-

lyse bildenden Produkte, so erhalten wir das Resultat, daß das neue System einen größeren Energievorrat besitzt, d. h. daß die „irreversible“ Photolyse ein „arbeitspeichernder“ Vorgang ist. Diese Verhältnisse sind in nachstehender Tabelle I wiedergegeben. Die thermochemischen Angaben sind aus der letzten Auflage von Landolt-Börnstein entnommen.

Tabelle 1.

Körper und Reaktionsprodukte	Verbrennungswärme in kg/g Kal. pro Mol. bei konst. Druck	Differenz in Kal.
Methylalkohol		
CH ₃ OH (flüssig)	170	
CO + 2H ₂	207	- 57
Alkohol (fl.)		
CH ₃ CH ₂ OH	327	
CO + CH ₄ + H ₂	351	- 24
Propylalkohol (n) (fl.)		
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	485	
CO + H ₂ + C ₂ H ₆	510	- 25
oder		
CO + 2CH ₄	495	- 10
Butylalkohol (fl.)		
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	644	
CO + H ₂ + C ₃ H ₈	667	- 23
oder		
CO + CH ₄ + C ₂ H ₆	654	- 10
Amylalkohol (fl.)		
C ₅ H ₁₁ OH	788	
CO + H ₂ + C ₄ H ₁₀	825	- 37
Benzylalkohol (fl.)		
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	89	
CO + H ₂ + C ₆ H ₆	928	- 38

Tabelle 2.

Körper und Reaktionsprodukte	Verbrennungswärme in kg/Kal. pro Mol bei konst. Druck	Differenz in Kal.
Ketone.		
Aceton (flüssig)		
CH ₃ COCH ₃	427	
CO + C ₂ H ₆	440	- 13

Körper und Reaktionsprodukte	Verbrennungswärme in kg/Kal. pro Mol bei konst. Druck	Differenz in Kal.
Ketone.		
Methyläthylketon (fl.)		
CH ₃ COC ₂ H ₅ (fl.)	588	
CO + C ₃ H ₈	598	- 10
Methylpropylketon (fl.)		
CH ₃ COC ₃ H ₇	741	
CO + C ₄ H ₁₀	756	- 15
Diäthylketon (fl.)		
C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅	742	
CO + C ₄ H ₁₀	756	- 14
Aldehyde.		
Acetaldehyd (fl.)		
CH ₃ COH	279	
CO + CH ₄	282	- 3
Propionaldehyd (fl.)		
CH ₃ CH ₂ CHO	435	
CO + C ₃ H ₆	441	- 6
Valeraldehyd (fl.)		
CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	743	
CO + C ₄ H ₁₀	786	- 43
Önanthol (fl.)		
C ₆ H ₁₃ CHO	1064	
CO + C ₆ H ₁₄ (Hexan)	1069	- 5
Benzaldehyd (fl.)		
C ₆ H ₅ CHO	842	
CO + C ₆ H ₆ (Dampf)	855	- 13
CO + C ₆ H ₆ (fl.)	850	- 8

Tabelle 3.

Körper und Reaktionsprodukte	Verbrennungswärme in kg/Kal. pro Mol. bei konst. Druck	Differenz in Kal.
Säuren.		
Ameisensäure (fl.)		
CHOOH	63	
CO ₂ + H ₂	69	- 6
Essigsäure (fl.)		
CH ₃ COOH	210	
CO ₂ + CH ₄	213	- 3

Körper und Reaktionsprodukte	Verbrennungswärme in kg/Kal. pro Mol bei konst. Druck	Differenz in Kal.
Säuren.		
Propionsäure (fl.)		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	368	
$\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	372	- 4
Buttersäure (fl.)		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	525	
$\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$	529	- 4
Valeriansäure		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ (fl.)	682	
$\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}$	687	- 5
Oxalsäure (fl.)		
$\text{COOH} - \text{COOH}$	60	
$2\text{CO}_2 + \text{H}_2$	69	- 9
Bernsteinsäure (fl.)		
$\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	356	
$2\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	372	- 16
Zitronensäure (fl.)		
CH_2COOH		
$\begin{array}{l} \\ \text{C} < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array} \\ \end{array}$	475	
CH_2COOH		
$3\text{CO}_2 + \text{CO} + 2\text{CH}_4$	494	- 19
oder		
$3\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	509	- 34

Zusammenfassend können wir die Resultate in der Tabelle 4 wiedergeben:

Tabelle 4.

Aldehyde	Reaktionsverlauf		
	Differenz kg-Kal. pro Mol	Alkohole	
$\text{RCOH} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}$		$\text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RH} + \text{CO} + \text{H}_2$	
		Differenz kg-Kal. pro Mol.	
Acetaldehyd	- 2	Methylalkohol	- 36
Propionaldehyd	- 5	Äthylalkohol	- 23
Valeraldehyd	- 12	Propylalkohol	- 24
Önanthol	- 5	Butylalkohol	- 22
Benzaldehyd	- 16	Amylalkohol	- 36
		Benzylalkohol	- 32

Reaktionsverlauf			
Ketone		Säuren	
$R_1COR_2 \rightarrow R_1R_2 + CO$	Differenz kg Kal. pro Mol.	$RCOOH \rightarrow RH + CO_2$	Differenz kg-Kal. pro Mol.
Aceton	- 13	Ameisensäure	- 6
Methyläthylketon	- 10	Essigsäure	- 3
Methylpropylketon	- 14	Propionsäure	- 4
Diäthylketon	- 13	Buttersäure	- 4
		Valeriansäure	- 5
		Oxalsäure	- 9
		Bernsteinsäure	- 16
		Zitronensäure	- 19

Weiter folgen noch manche andere Beispiele:

Tabelle 5.

	Verbrennungswärme in kg-Kal. pro Mol. konst. Druck.	Differenz Kal.
3 Acetylen: $3 C_2H_2$ in	939	
Benzol C_6H_6	786	+ 153
2 Zimtsäure (Allo-) in	2096	
α -Truxillsäure	2085	+ 12
2 Anthrazen in	3396	
Dianthrazen	3382	+ 14
	Umwandlungswärme in kg-Kal. pro Mol.	
1. Maleinsäure in Fumarsäure	+ 6,2	—
2. Eugenol in Isoeugenol	+ 9	—
3. Salicylsäure in p-Orthobenzoessäure	+ 3,6	—
4. Angelikasäure in Tiglinsäure	+ 8,5	—
5. Allozimtsäure (cis) in Zimtsäure	+ 4,2	—
Zimtsäure (trans-)	+ 6,6	—

Tabelle 6.

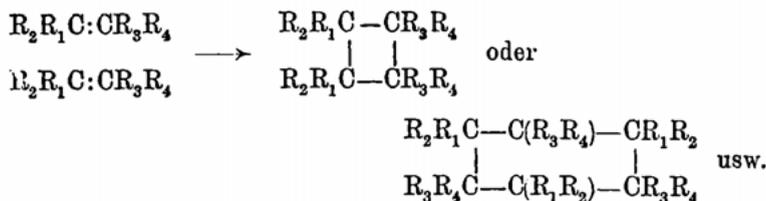
	Verbrennungswärme des Systems in kg-Kal. pro Mol. konst. Druck	Differenz Kal.
1. Chinon + Alkohol (flüss.)	998	
Hydrochinon + Aldehyd	965	+ 33
2. Thymochinon + Alkohol (flüss.)	1615	
Hydrothymochinon + Aldehyd (flüss.)	1589	+ 24
3. Phenylathrenchinon + Alkohol (flüss.)	1918	
Hydrophenanthrenchinon + Aldehyd	1884	+ 34

Diazoverbindungen $R.N:NX$. An den Stickstoffatomen der Diazoverbindungen sind je 3 Valenzen abgesättigt, also noch zwei Valenzen frei. Demzufolge müssen diese Verbindungen lichtempfindlich sein und ihre Angriffsstelle bei der Doppelbindung haben. Die Reaktion muß nach folgender Gleichung verlaufen:



Auch diese Reaktionen führen zu gesättigten Verbindungen und sind deshalb irreversibel.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe $(R_1)(R_2)C:C(R_3)(R_4)$. Hier ist nur der doppelt gebundene Kohlenstoff als ungesättigt anzusehen. Es ist anzunehmen, daß eine vollständige Absättigung zweier Kohlenstoffatome miteinander durch je ein Valenzelektron erfolgt, während die anderen entweder frei oder sehr locker miteinander verbunden sind. Demzufolge wird an dieser Stelle das Molekül angegriffen. Ein Zerfall in zwei Teile ist hier unmöglich, weil dadurch noch ungesättigtere Gebilde entstehen würden, daher bleibt nur der Weg der gegenseitigen Absättigung der Moleküle untereinander unter Bildung geschlossener Ringsysteme:



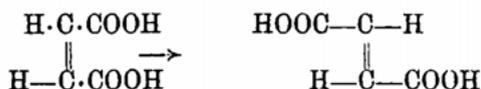
Die Ringe können aus 4, 6, 8 usw. Kohlenstoffatomen bestehen. Über die Bedingungen, unter denen die eine oder andere Ringform entsteht, läßt sich gegenwärtig noch nichts sagen. Wie ersichtlich, handelt es sich hier um eine große Gruppe Photopolymerisationserscheinungen, die mitunter sehr interessante und technisch sehr wichtige hochmolekulare Produkte wie Öle, Harze, Kautschucke liefern können. Es ist anzunehmen, daß die Photopolymerisationen arbeitsleistende Vorgänge sind.

Ist Sauerstoff zugegen, so wird das Molekül an der Stelle der Doppelbindung zerrissen, und es erfolgt eine Oxydation der beiden oder des einen Teiles des Moleküls. Ähnlich verhalten sich die Verbindungen der Acetylenreihe. Reines Acetylen liefert mitunter Benzol. Ist die Erschütterung der freien oder locker gebundenen Valenzelektronen nicht stark genug, um eine gesättigte Ringbindung

herbeizuführen, so erfolgt eine stereochemische Umlagerung nach der Formel



Maleinsäure z. B. erleidet keine Polymerisation, sondern verwandelt sich in Fumarsäure



Für derartige photochemische Umsetzungen sind viele Beispiele bekannt. Die Erscheinung der Phototropie scheint zu dieser Klasse zu gehören. Befinden sich die ungesättigten Valenzelektronen der Doppelbindung an anderen Atomen, so kann auch eine intramolekulare Umlagerung stattfinden. So verwandeln sich meistens die Nitroverbindungen in Nitrosoverbindungen, z. B. Nitrobenzaldehyd in Nitrosobenzoesäure, d. h. allgemein $RNO_2C(\text{O})H \rightarrow RNO(\text{O})C(\text{O})H$.

Zusammenfassung: Wir können für den Verlauf der Lichtreaktionen folgendes Schema aufstellen:

Tabelle 7.

Säuren	R_1COOH	\longrightarrow	$RH + CO_2$
Aldehyde	R_2COH	\longrightarrow	$RH + CO$
Alkohole	R_1CH_2CH	\longrightarrow	$RH + CO + H_2$
Ketone	R_1COR_2	\longrightarrow	$R_1R_2 + CO$
Diazverbindungen . .	$R_1N_2R_2$	\longrightarrow	$R_1R_2 + N_2$

Die Belichtung der Doppelbindungen (oder dreifachen Bindungen) führt entweder zu stereoisomeren oder intramolekularen Umlagerungen, oder zur Bildung geschlossener Ringsysteme von gesättigtem Charakter.

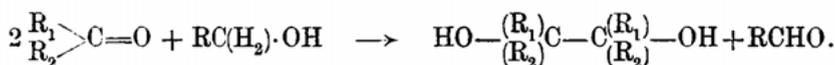
II. Photochemische Umsetzungen und Synthesen. Hier ist der Stoff und der Reaktionsverlauf viel mannigfaltiger und verwickelter als bei der Photolyse, indem jede Reaktionskomponente ihren Einfluß ausübt. Der Reaktionsverlauf kann mitunter durch verschiedene Zwischenreaktionen, Nebenreaktionen, Kondensationen der Zerfallprodukte, usw. stark verdeckt und auch beeinflußt werden. Es war demnach kein Leichtes, aus dem vorhandenen Versuchsmaterial die gleichen Reaktionstypen abzusondern und ihre Primärstadien festzustellen. Denn das Primärstadium ist der eigentliche photochemische Vorgang, der den einfachen Regeln gehorcht. Trotz-

dem ist es gelungen, den größten Teil in Reaktionsklassen einzuordnen und ihren Mechanismus zu studieren:

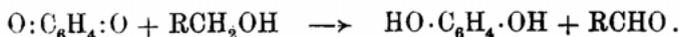
Hydrierung und Dehydrierung. Es gibt eine große Anzahl von Verbindungen, hauptsächlich Ketone, die die Eigenschaft besitzen, im Lichte anderen Verbindungen Wasserstoff zu entziehen und an sich chemisch zu binden. Der primäre Vorgang kann schematisch folgenderweise ausgedrückt werden:



Der Wasserstoff verbindet sich also mit dem Sauerstoff, wodurch beim Kohlenstoff eine Valenz frei wird. Demzufolge muß eine Kondensation, Polymerisation oder irgendwelche sonstige Anlagerung stattfinden. Meistens bilden sich dabei die Pinakone. Der Wasserstoff wird beispielsweise einem Alkohol entrissen, der sich in Aldehyd verwandelt. Diesen Prozeß können wir folgendermaßen veranschaulichen:



Wie zu ersehen ist, hat das System vom photochemischen Standpunkt aus keine Änderung des ungesättigten Charakters erfahren. Die beiden Systeme enthalten je 12 freie Valenzelektronen, die am Sauerstoffe haften. Es ist anzunehmen, daß diese Reaktion nur eine Zwischenstufe zu weiteren Umsetzungen bildet. Daß die Aldehyde sich unter Bildung von CO und RH zersetzen können, ist uns schon bekannt. Wie die Pinakone sich weiter photochemisch zersetzen können, wissen wir noch nicht, aber wir können vermuten daß sich unter Abspaltung von CO gesättigtere Verbindungen bilden werden. Aus Chinon entsteht z. B. unter diesen Umständen Hydrochinon:



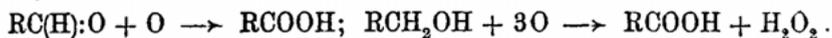
Ähnlich verhalten sich auch andere cyclische Ketone und auch Aldehyde, die sich nach folgendem Reaktionsschema umsetzen:



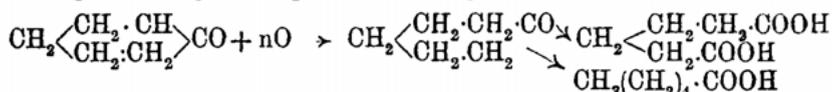
Die Doppelverbindungen können Wasser addieren, indem sie in Alkohole übergehen: $R_1CH=CHR_2 \rightarrow R_1CHOH-CH_2R_2$. In diesem Falle bildet sich ein gesättigteres System, da die Doppelverbindung verschwindet.

Oxydationen. Auch bei den zahlreichen Photooxydationen wird das Molekül dort angegriffen, wo sich die ungesättigten Elemente befinden.

So werden z. B. die Aldehyde und die Alkohole zu Säuren oxydiert. Das allgemeine Schema ist:



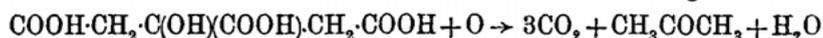
Es bildet sich meistens Wasserstoffperoxyd, falls Wasserstoff aus dem Molekül entfernt und oxydiert wird, wie ja bei jeder Oxydation von H_2 zuerst H_2O_2 als Zwischenstufe entsteht. Die Ketone werden an der CO-Stelle gespalten und der Rest zu Aldehyd bzw. weiter zu Säure oxydiert. So oxydiert sich z. B. Cyclohexanon in wäßriger Lösung zu Capron- und Adipinsäure:



Die Säuren spalten anfangs CO_2 ab, also es erfolgt anfangs eine Photolyse, und in diesem Moment wird das Molekül zu Aldehyd oxydiert. Der Aldehyd kann natürlich weiter zu Säure oxydiert und diese wieder gespalten werden usw. Das allgemeine Schema ist



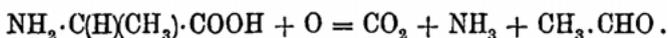
Nehmen wir z. B. Zitronensäure. Sie zersetzt sich folgenderweise:



Das erste Stadium besteht in der Abspaltung von CO_2 , der übrig gebliebene sekundäre Alkohol wird zu Keton weiter oxydiert. Das Keton kann unter Freiwerden zu CO zu Äthan zersetzt werden. Die Aminosäuren liefern dabei noch freies NH_3 nach dem Schema:



So zersetzt sich z. B. Alanin folgenderweise:

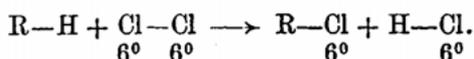


Auch in diesen Fällen ist die Zahl der freien Valenzelektronen auf beiden Seiten dieselbe, d. h. wir erhalten noch keine photochemisch gesättigten Systeme.

Der Charakter der Photooxydation kann je nach Versuchsbedingungen ein verschiedener sein. Entweder kann das primäre Stadium in der Photolyse bestehen und die zerfallenen Bestandteile reagieren mit dem Sauerstoff in statu nascendi. Oder es tritt Sauerstoff als photoaktive Komponente auf und greift das Molekül an. Oder es kann beides zugleich geschehen.

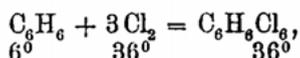
Das zahlreiche Versuchsmaterial über Photosynthesen verdanken wir in erster Linie den italienischen Gelehrten Ciamician und Silber.

Photochlorierungen. Die Reaktion besteht darin, daß Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird und der freiwerdende Wasserstoff mit dem freien Chlor zu Chlorwasserstoff sich verbindet:

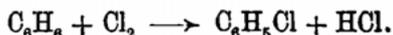


Wie zu ersehen ist, erhält man kein gesättigteres System, sondern die Zahl der freien Valenzelektronen bleibt dieselbe, nämlich 12. Das HCl entweicht und die Reaktion schreitet immer weiter. Wie die Reaktion in geschlossenen Gefäßen und unter Einwirkung der Strahlen von verschiedenen Wellenlängen verlaufen würde, ist unbekannt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in diesem Falle auch eine Zersetzung der Chloride stattfinden würde.

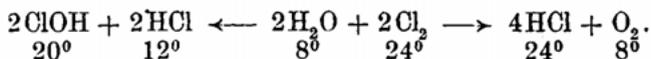
Betrachten wir die Chlorierung von Benzol näher; hier sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Entweder wird Chlor addiert und es bildet sich Benzolhexachlorid:



wobei die 6 freien Valenzen des Kohlenstoffs abgesättigt werden und ein gesättigteres System entsteht, oder es wird Chlor substituiert:



In diesem Falle erfolgt keine Änderung der Zahl der freien Valenzelektronen, aber das HCl entweicht und erleichtert so das Fortschreiten der Reaktion in dieser Richtung. Welche von diesen beiden Reaktionen eintritt, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Bei der Chlorierung von reinem Benzol bildet sich vorzugsweise das Hexachlorid. Zu gleicher Zeit entsteht auch in geringen Mengen Benzylchlorid. Ähnlich verhält sich Thiophen und seine Derivate. Dagegen werden Toluol, Xylol, Acetophenon und viele andere Derivate des Benzols vorzugsweise in der Seitenkette substituiert. Die Chlorierung von H₂O verläuft nach dem folgenden Schema:

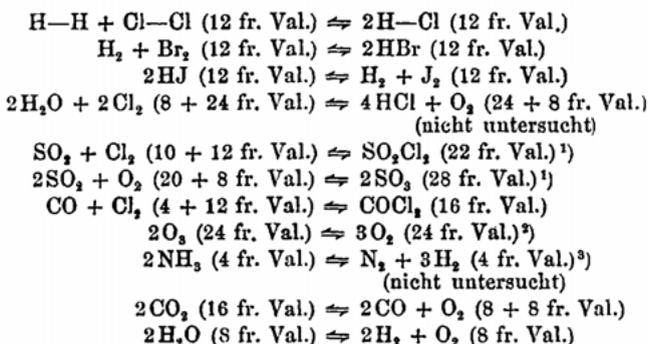


In beiden Fällen haben wir 32 freie Valenzelektronen. Die Reaktion kann deshalb, je nach Versuchsbedingungen, nach beiden Richtungen verlaufen. — Die Bromierung verhält sich ganz ähnlich wie die Chlorierung.

Gasgleichgewichte. Es wurde eine Reihe von Gasgleichgewichten, hauptsächlich von A. Coehn und seinen Mitarbeitern, untersucht, wobei sich ergab, daß diese Gleichgewichte durch

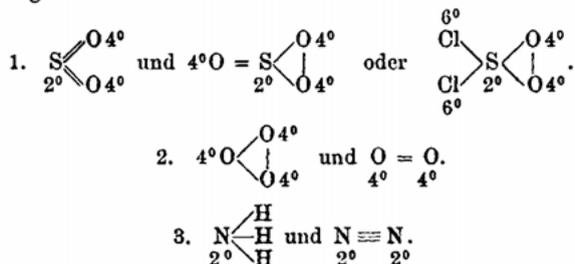
Strahlen verschiedener Wellenlängen nach der einen oder anderen Richtung verschoben werden können.

Tabelle 8.



Bei allen diesen Reaktionen erhalten wir auf beiden Seiten des Gleichgewichtes die gleiche Zahl der freien Valenzelektronen. Wir können auf keine Weise ein vollständig gesättigtes System erhalten. Aus diesem Grunde ist es photochemisch ganz gleich, und nur von Energieverhältnissen abhängig, nach welcher Richtung der Prozeß verläuft. Die längeren, energetisch schwächeren Wellen werden die exothermen Prozesse beschleunigen, die kürzeren, energiereicheren Wellen werden die Prozesse im umgekehrten Sinne, also arbeitenspeichernd, verlaufen lassen. Diese Gleichgewichte können wir als reine Lichtgleichgewichte bezeichnen. Manche von diesen Gleichgewichten, wie z. B. HCl, HBr, HJ, H₂O, enthalten auf beiden Seiten der Gleichgewichtsgleichung dieselbe photoaktive Komponente, die das Gleichgewicht reguliert, weil der Wasserstoff abgesättigt ist und außerdem absorbiert er Strahlen von äußerstem Ultraviolett, etwa

¹²³⁾ Bei der Berechnung der freien Valenzelektronen wurden folgende Strukturen angenommen:

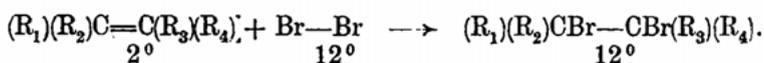


(Die Bildung von NH₃ ist noch nicht untersucht worden.)

bei $130 \mu\mu$, die hier nicht in Betracht kommen. Wie soll man sich nun diese merkwürdige Tatsache erklären, daß ein und dasselbe Element, z. B. Cl, bei HCl-Gleichgewicht, einmal im Lichte die Bildung von HCl, und andersmal wieder im Lichte die Zersetzung von HCl bewirkt? Wie es eben betont wurde, sind beide Teile des Gleichgewichts photochemisch gleich ungesättigt, und es kann weder die eine, noch die andere Richtung vorgezogen werden. In diesem Falle treten andere, nämlich die energetischen Faktoren in den Vordergrund. Das Chlor besitzt zwei Streifen der photochemischen Absorption: der eine liegt im blauviolettten Teile und der andere im äußersten Ultraviolett, etwa bei $220 \mu\mu$. Da die Energiespannung bei den ultravioletten Strahlen eine große ist, so sind sie imstande, die Valenzelektronenkonfiguration derart stark zu erschüttern, daß eine Sprengung des Moleküls stattfindet, die mit einer Energieaufspeicherung begleitet ist. Die längeren Wellen besitzen nur so viel Kraft, um den arbeitsleistenden Vorgang bei der Bildung von HCl, der auch freiwillig stattfindet, zu beschleunigen. Beide Vorgänge sind irreversibel, solange monochromatisches Licht einwirkt. Wirken beide Strahlenarten zugleich, so stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Die Existenz der beiden Streifen der photochemischen Absorption ist auf die Kompliziertheit der räumlichen Koordinierung der 7 Valenzelektronen von Chlor zurückzuführen. Ein Teil von diesen muß leichter angreifbar sein und absorbiert die längeren Wellen, und der andere Teil ist fester gebunden und absorbiert die ultravioletten Strahlen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der zweite Streifen auch einen kleineren Temperaturkoeffizienten besitzen wird.

Ähnlich müssen auch die anderen oben angegebenen Gleichgewichte sich verhalten. An diesen Beispielen tritt deutlich der Unterschied zwischen den Eigenschaften der photochemischen Valenz und der einfachen Wertigkeit zutage.

Additionsreaktionen. Die Verbindungen mit Doppelbindung oder dreifacher Bindung addieren bekanntlich die Halogene, besonders Brom. Das allgemeine Schema dieser Reaktionsklasse ist das folgende:

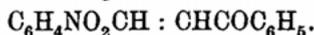


Wir erhalten ein Dibromid. Die freien Elektronen der Kohlenstoffatome werden abgesättigt. Demzufolge muß die Reaktion im Lichte zugunsten der Dibromidbildung verlaufen. Da diese Reaktionsklasse Dunkelgleichgewichte darstellt, so wird im Lichte das Gleichgewicht

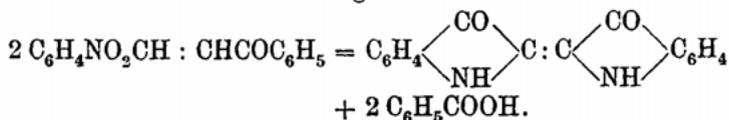
zugunsten der Dibromidbildung verschoben und wir erhalten die sogenannten Dunkellichtgleichgewichte. Erfolgt auch im Dunkeln eine praktisch vollständige Umwandlung in Dibromid, so wird im Lichte diese Reaktion beschleunigt. Es entsteht nun die Frage, ob ein Licht imstande ist bei anderer Wellenlänge, wie z. B. derjenigen des zweiten Streifen der photochemischen Absorption beim Brom, das etwa bei $220 \mu\mu$ liegt, eine Zersetzung des Dibromids zu bewirken? Eigentlich müßte dann ein ungesättigteres System sich bilden; da aber das Gleichgewicht sehr labil ist, das Brom sich leicht abspalten läßt und die Möglichkeit vorhanden ist, gesättigtere Polymerisationsprodukte zu bilden, so ist es wahrscheinlich, daß eine derartige Bromabspaltung durch das Licht bewirkt werden kann. Die Versuche bestätigen es auch. So zersetzt sich z. B. Äthylenchlorid und -bromid im Lichte der Quarzlampe und bildet Kondensationsprodukte.

Versuchen wir auf Grund dieser Theorie uns eine Vorstellung über die möglichen Umsetzungen des O-Nitrobenzylidenazetophenons zu verschaffen.

Seine Formel ist die folgende:



Wie wir wissen, neigt die NO_2 -Gruppe zu Umlagerungen, die unter Umständen bis NH gehen kann, die CO -Gruppe neigt zum Austritt und zur Spaltung des Moleküls, die Doppelbindung hat die Tendenz, Kondensationen herbeizuführen. Bei Einwirkung aller Strahlenarten können alle diese Reaktionen gleichzeitig auftreten. Und das trifft auch in der Tat zu. Nach Engler und Dorant bilden sich im Lichte: Benzoesäure und Indigoblau:



Wir haben hier tatsächlich Abspaltung der Benzoesäure, der eine Umlagerung vorangehen mußte und eine Kondensation.

Der ganze Vorgang stellt uns eine Photosynthese des Indigos dar. Der grauweiße Saft der Purpurschnecken wird im Lichte unter Bildung des Dibromindigos rot.

3. Die Lichtkatalyse.

Fügen wir in ein photochemisch indifferentes System valenzelektronenreiche und photochemisch ungesättigte Elemente, oder Verbindungen ein, so wird dadurch das System photochemisch ungesättigt gemacht und demzufolge wird es lichtempfindlich werden. Es ist

klar, daß die photoaktivsten Elemente, nämlich Ur, Fe, Cl, Br, J usw. auch die stärksten katalytischen Wirkungen ausüben müssen. Ebenso stark wirksam müssen auch die Verbindungen sein, die diese Elemente schwach abgesättigt und stark angehäuft enthalten. Die Versuchsergebnisse stimmen damit überein. Das System braucht aber nicht unbedingt indifferent zu sein, sondern es kann auch lichtempfindlich sein, dann wird es durch das Hinzufügen der Katalysatoren nur gegen Strahlen anderer Wellenlängen empfindlich gemacht. Mit anderen Worten, besteht das innere Wesen der photochemischen Katalyse darin, daß in ein System neue Streifen der photochemischen Absorption eingeführt werden. Selbstverständlich muß die Photokatalyse allen photochemischen Grundgesetzen unterworfen sein. Der Katalysator wird seinen eigenen Temperaturkoeffizienten und seinen Nutzeffekt besitzen.

Ist der Vorgang arbeitspeichernd, so kann der Katalysator entweder den Nutzeffekt des ganzen Systems vergrößern, oder er gibt die Möglichkeit, andere Strahlen auszunutzen. Beides ist von grundlegender Bedeutung für die photochemische Technik und Industrie.

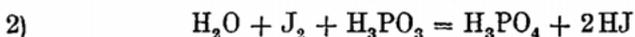
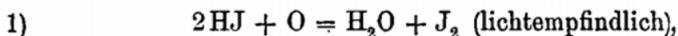
Denn mit Hilfe der Katalysatoren können wir einerseits den Spektralbereich der chemisch wirksamen Strahlen stark erweitern und andererseits die Reaktionen, die im reinen Zustande nur in äußersten ultravioletten Strahlen stattfinden, im sichtbaren Teile des Spektrums vor sich gehen lassen. Auf diese Weise könnte unter Umständen die Benutzung der Lichtquellen für Ultraviolett vermieden und dieselben durch das Kohlenbogenlicht oder das kostenlose Sonnenlicht ersetzt werden. Bei den organischen Photosynthesen und Photolysen wird man voraussichtlich von diesen wertvollen Eigenschaften der Lichtkatalysatoren ebenfalls viel Gebrauch machen können.

Wir können die photochemische Katalyse in folgende Klassen einteilen:

1. Kontaktkatalyse, wo der Katalysator an der indifferenten Verbindung lose anhaftet, dieselbe photoaktiv macht und nach vollzogener Umsetzung wieder ausscheidet, um an anderes Molekül sich anzuklammern. Als Beispiele können die Sensibilisierung von Ozon durch Chlor, der Ederschen Lösung durch Eisensalze, photographische Platten durch Farbstoffe, der organischen Säuren und anderer Verbindung durch Uranylsalze, Eisensalze usw. dienen.

2. Übertragungskatalyse, wo durch Zusatz eines fremden Körpers die Reaktion in eine Reihe von Teilreaktionen zerlegt wird, deren Geschwindigkeit größer als die der Grundreaktion ist. Als Beispiel kann hier die Oxydation der phosphorigen Säure dienen, bei

der der Jodwasserstoff als photochemischer Übertragungskatalysator dient, indem er dieselbe in zwei Teilreaktionen



zerlegt, deren Geschwindigkeiten viel größer, als die der Grundreaktion $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4$ ist.

3. Chemische Katalyse, wo der dem Reaktionsystem zugeführte fremde Körper für die angewandten Strahlen als nicht lichtempfindlicher Körper auftritt und keine neuen Streifen der photochemischen Absorption einführt. Er beeinflusst nur die Geschwindigkeit der Lichtreaktion, indem er den chemischen Widerstand verändert. Als Beispiel kann z. B. der beschleunigende Einfluß der Feuchtigkeit auf die meisten Lichtreaktionen, Einfluß des Mediums, negative Wirkung des Sauerstoffs auf die meisten Photochlorierungen, positive Wirkung von Anethol auf das Ausbleichen der Farbstoffe bei der Farbenphotographie usw. dienen.

4. Optische oder Lichtfilterkatalyse, wobei manche Körper — sei es auch Lösungsmittel, oder aus einer Reaktion sich bildende Produkte, oder auch photochemisch inaktive Komponenten, die photochemisch aktive Strahlen thermisch absorbieren und auf diese Weise die Absorptionsverhältnisse bei der Reaktion ändern. Als Folge kann eine Verzögerung oder Beschleunigung der Reaktion eintreten.

Die näheren Betrachtungen über diese Frage findet der Leser in dem zweiten Teile dieses Buches.

Als ein Beispiel der Kontaktkatalyse kann auch die Assimilation der Kohlensäure in den grünen Pflanzenblättern durch Chlorophyll angeführt werden.

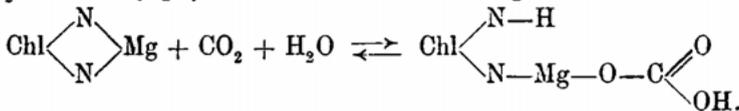
Die Kohlensäure zersetzt sich unter dem Einflusse der äußersten ultravioletten Strahlen in 2CO und O_2 . Ist Wasserstoff zugegen, so erfolgen verschiedenartigste Synthesen. Diese Synthesen haben aber mit den in der Natur und in den grünen Blättern sich vollziehenden nichts Gemeinsames.

Denn in der Natur erfolgt die Spaltung der CO_2 unter dem Einflusse der von Chlorophyll absorbierten sichtbaren Strahlen, und das Chlorophyll ist hier der photochemische Hauptfaktor, der den Prozeß einleitet und reguliert. Da es selbst unverändert bestehen bleibt, so spielt es eine rein photo-katalytische Rolle, und die Kohlensäure muß sich an Chlorophyll anlagern; die entstandene labile Verbindung muß im Lichte derart zersetzt werden, daß die CO_2

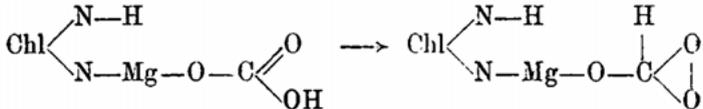
eine chemische Umsetzung erleidet, das Chlorophyll aber sich regeneriert und an ein neues CO_2 -Molekül anlagert.

Jetzt fragt es sich weiter, welcher Art diese labile Verbindung sein muß? Die Antwort darauf gibt uns der Charakter des Zerfalls, nämlich die Bildung des freien Sauerstoffs. Der freie Sauerstoff bildet sich photochemisch nur beim Zerfall der Peroxyde, wie z. B. bei H_2O_2 -Zersetzung im Lichte usw.

Demzufolge muß aus der CO_2 und dem Chlorophyll eine peroxydartige Verbindung entstehen, die den Sauerstoff abspaltet. Ob diese Verbindung direkt oder nur unter dem Einflusse des Lichtes entstehe, können wir nicht entscheiden. Diese theoretischen Schlußfolgerungen decken sich wunderbarerweise mit den experimentellen Ergebnissen von Willstätter und Stoll. Diese Forscher konnten direkt nachweisen, daß tatsächlich eine labile Verbindung zwischen CO_2 und Chlorophyll sich bildet und die folgende Struktur hat:

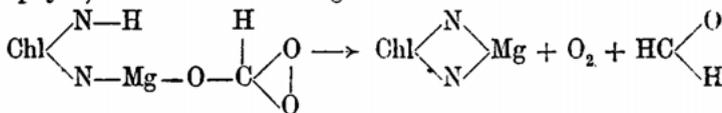


Wie zu ersehen ist, spielt hier das Magnesium eine vermittelnde Rolle und seine Anwesenheit ist deshalb für Assimilation von grundlegender Bedeutung. Diese Verbindung soll sich im Lichte in eine energiereichere Formaldehydperoxyd-Verbindung von der Form



Chlorophyllformaldehydperoxyd

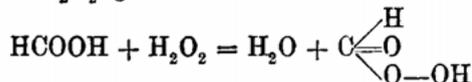
umlagern, die den Sauerstoff infolge der weiteren Lichtwirkung oder dunkelkatalytischen Einflüsse, unter Bildung des Formaldehyds und Chlorophylls, nach der Gleichung



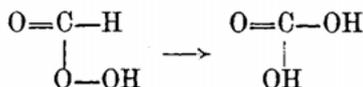
abspaltet.

Die Sauerstoffabspaltung kann auch stufenweise vor sich gehen. Formaldehyd kondensiert sich weiter zu Zuckerarten und Stärke.

Es gibt noch eine Verbindung — Perameisensäure, die aus Ameisensäure und H_2O_2 gewonnen werden kann:

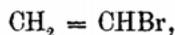


und die sich leicht in Kohlensäure umlagert:

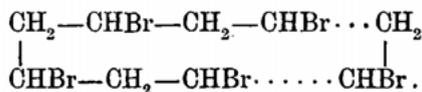


Und sie könnte als labiles Zwischenprodukt sich bilden, was wenig wahrscheinlich ist, denn die Säure müßte das Mg angreifen.

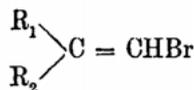
Die bisher betrachteten Fälle der photochemischen Katalyse bestanden darin, daß ein fremder Körper, in ein System eingeführt, die photokatalytischen Wirkungen ausübt. Wir können uns aber auch solche Fälle vorstellen, wo photoaktive Elemente oder Radikale, in ein lichtempfindliches Molekül eingeführt, die Lichtempfindlichkeit desselben noch erhöhen, ohne direkt an der Reaktion teilzunehmen oder irgendwelche spezielle Veränderungen selbst zu erleiden. Verläuft die Reaktion nach verschiedenen Stufen oder Richtungen, so kann selbstverständlich ein derartiger innerer Katalysator auch einen gewissen Einfluß ausüben und eine oder andere Verlaufrichtung vorzugsweise begünstigen. Nehmen wir als Beispiel das Äthylen. Dasselbe polymerisiert sich im äußersten ultravioletten Lichte sehr träge und seine Kondensationsprodukte sind nicht einheitlich zusammengesetzt. Führt man in sein Molekül Chlor oder Brom ein, so erhalten wir die Verbindungen Vinylbromid oder -chlorid



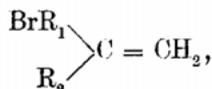
das dieselbe Struktur wie Äthylen hat, so erfolgt unter Ringbildung die Polymerisation sehr schnell und glatt im ultravioletten Lichte unter Bildung des sog. Brom-Kautschuks $(\text{CH}_2-\text{CHBr})_n$, einer gesättigten Verbindung mit Ringstruktur



Vgl. III. Teil. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß das stark photochemisch ungesättigte Halogen, das in solcher Nähe von der Doppelbindung sich befindet, ihre Zerreißung und die bestimmte Ringbildung begünstigt. Dementsprechend ist zu erwarten, daß der Einfluß des Lichtes und des Halogens auch bei anderen Verbindungen desselben Typus

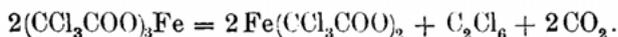


ein ähnlicher sein wird. Dagegen kann die Wirkung des Lichtes auf die Verbindungen vom Typus



wo das Halogen von der Doppelbindung weit entfernt ist, eine andere sein. Wirksam muß hier der zweite Streifen bei $220\mu\mu$ sein.

Nehmen wir noch als Beispiel das Ferritrichloracetat



Hier haben wir drei photoaktive Gruppen: CO_2 , 3Cl und Fe . Jede hat ihre eigenen Streifen der photochemischen Absorption. Bei Cl im sichtbaren und äußersten Ultraviolett, bei Fe — im sichtbaren, bei CO_2 im Ultraviolett. Demzufolge muß diese Verbindung in sehr großem Spektralbereich lichtempfindlich sein. Das trifft auch in der Tat zu. Es ist anzunehmen, daß die Primärreaktion in der Abspaltung von CO_2 besteht und daß Cl und Fe diesen Prozeß innerkatalytisch begünstigen. Jeder von den wirksamen Streifen wird seinen eigenen Temperaturkoeffizienten ergeben.

Zusammenfassung und Schluß.

Die oben angeführten Betrachtungen über die Photoaktivität der Elemente und Verbindungen können wir kurz in folgenden Sätzen wiedergeben:

1. Jedes Element oder Verbindung, die freie Valenzelektronen besitzt, ist photochemisch als ungesättigt zu betrachten und besitzt eine bestimmte photochemische Valenz.
2. Die Photoaktivität der Elemente ist eine periodische Eigenschaft derselben.
3. Jede photochemisch ungesättigte Verbindung ist photoaktiv (lichtempfindlich).
4. Das Licht hat das Bestreben, ein photochemisch ungesättigtes System in ein gesättigtes überzuführen, wobei die Prozesse, sowohl arbeitsspeichernd als auch arbeitleistend verlaufen können.
5. Bleibt bei photochemischer Umsetzung der Sättigungszustand unverändert, so bedingen die herrschenden Energieverhältnisse den Reaktionsverlauf; die längeren Wellen beeinflussen vorzugsweise die arbeitleistenden und die kürzeren die arbeitsspeichernden Vorgänge.

6. Die photochemisch ungesättigten Elemente und Verbindungen können auch als Lichtkatalysatoren auftreten. Das innere Wesen der photochemischen Katalyse besteht darin, daß in das System neue Streifen der photochemischen Absorption eingeführt werden, die allen photochemischen Grundgesetzen unterworfen sind.
7. Die eigentliche Sphäre der photochemischen Wirkung befindet sich in dem äußersten Ringe des Atommodells, wo die freien Valenzelektronen in bestimmter Weise zueinander koordiniert sind.

Die eben erwähnten theoretischen Betrachtungen über die Photoaktivität und photochemische Valenz ergeben uns die Möglichkeit, das ganze vorliegende Versuchsmaterial auf einfache und übersichtliche Weise einzuordnen und in den inneren Mechanismus der Lichtreaktionen einen tieferen Einblick zu gewinnen. Über die Beziehungen, die zwischen der chemisch absorbierten Lichtenergie und den umgesetzten Stoffmengen herrschen, und über den Zeitverlauf der Lichtreaktionen, gibt uns unsere Theorie in der vorliegenden Form noch keinen Aufschluß. Um die bei diesen Vorgängen herrschenden quantitativen Gesetze zu ermitteln, müssen wir andere Wege einschlagen, über die in dem Lehrbuche weiter unten ausführlich berichtet wird.

3. Über die Grundgesetze.

Das Prinzip der Stationarität.

In dem vorigen Kapitel haben wir das Problem der Photoaktivität der Elemente und ihrer Verbindungen ausführlich behandelt und die Abhängigkeit derselben von dem inneren Bau der Atome und Moleküle feststellen lassen. Es haben sich dabei gewisse Gesetzmäßigkeiten ergeben, die uns einen tieferen Einblick in den inneren Mechanismus der Lichtreaktionen gewähren, aber über den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der einwirkenden Lichtenergie und der umgesetzten Stoffmengen keinen Aufschluß ergeben. In diesem Kapitel wird diese Frage einer eingehenden Behandlung unterworfen.

Die lichtchemischen Prozesse finden nur so lange statt, wie die Bestrahlung anhält; unterbricht man den Energiestrom, so hört auch der Lichtvorgang auf, d. h., daß die Lichtreaktionen einen dauernden Zufluß der strahlenden Energie zur Voraussetzung haben. Demnach

gehören die lichtchemischen Prozesse zu den „stationären“ Vorgängen, und die „Stationarität“ muß als ihre Grundeigenschaft angesehen werden.

Die Dunkelvorgänge verlaufen auf Kosten eines Energievorrates, und sie zerstreuen denselben in Form von Wärme, Licht- und Elektronenstrahlung. Im Gleichgewichtszustand erfordern sie keinen Aufwand von Energie, und in einem thermisch abgeschlossenen Raume bleibt der Gleichgewichtszustand beliebig lange unverändert.

Die stationären Vorgänge verlaufen dagegen auf Kosten der von außen zuströmenden Energie; sie können auch mitunter dieselbe aufspeichern, und somit die räumlich fortschreitende Strahlungsenergie in die kompakte transportable, chemische Energie, in Form von neuen Körpern, umwandeln. Der Gleichgewichtszustand erfordert für sein Bestehen einen dauernden Zufluß der strahlenden Energie. Hört der Energiestrom auf, so kehrt der Gleichgewichtszustand in seine frühere Lage zurück.

Der Unterschied zwischen diesen beiden Klassen der Erscheinungen ist ein prinzipieller, und dementsprechend müssen auch die Gesetze, die diese beiden Klassen beherrschen, verschieden sein. Bei den Dunkelvorgängen, die auf Kosten ihrer eigenen Energie vor sich gehen, muß dieselbe der ausschlaggebende Faktor sein; die chemische Energie ist in den chemischen Massen konzentriert und deswegen muß der chemische Reaktionsverlauf einem Massenwirkungsgesetz folgen, was auch in dem Gesetze von Guldberg und Waage, nach dem die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der teilnehmenden Reaktionskomponenten ist seinen Ausdruck findet.

Bei den photochemischen Vorgängen liegen die Verhältnisse anders.

Hier ist die von außen einwirkende Energie der ausschlaggebende Faktor, und es ist klar, daß nur der Teil der strahlenden Energie photochemisch wirken kann, der von dem Körper aufgehalten und absorbiert wird; die Strahlen, die zurückgeworfen oder den Körper frei durchgehen, können auf denselben keine Wirkung ausüben. Es ist fraglich, ob das ganze Absorptionsspektrum photochemisch wirke oder nicht? Das Absorptionsspektrum ist kein einfaches, sondern ein sehr kompliziertes Gebilde, das mit dem komplizierten Bau der Moleküle und Atome aufs engste verknüpft ist. Es ist klar, daß nur die Teile des Absorptionsspektrums hier in Betracht kommen können, die durch ihre photoaktiven Komponenten zur Geltung kommen. Diese Teile des ganzen Absorptionsspektrums,

die die chemische Wirkung hervorrufen, sind von mir seinerzeit als „Streifen der photochemischen Absorption“ bezeichnet worden. Der übrige Teil des Absorptionspektrums stellt eine reine thermische Absorption dar.

Das in dem Streifen der photochemischen Absorption absorbierte Licht bewirkt somit die chemische Umsetzung. Die chemisch umgesetzten Stoffmengen müssen demzufolge in einem funktionellen Zusammenhange mit der absorbierten Lichtmenge stehen, d. h. daß

$$v = F(A)$$

ist, wo v die Reaktionsgeschwindigkeit (pro Zeit umgesetzte „Stoffmenge“) und A die absorbierte „Lichtmenge“ bedeuten.

Die Natur ist immer bestrebt, den einfachsten Weg einzuschlagen und wir können annehmen, daß eine einfache Proportionalität zwischen der umgesetzten Stoffmenge und der absorbierten Lichtmenge bestehe.

Für den Fall nur einer photochemisch aktiven Komponente mit einem Streifen der photochemischen Absorption würde unsere Funktion folgende Gestalt erhalten:

$$V = k A,$$

wo k den Proportionalfaktor bedeutet und als photochemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezeichnet wird. Diese Formel stellt eine lineare Gleichung dar, und es ist selbstverständlich, daß sie nur für monochromatisches Licht gültig sein kann.

Nun fragt es sich weiter: wie ändert sich diese Beziehung mit der Wellenlänge und Temperatur? Es ist anzunehmen, daß auf der Höhe des ganzen Streifens der photochemischen Absorption der Temperaturkoeffizient und die Konstante k unverändert bleiben. Besitzt die photoaktive Komponente noch einen Streifen für die photochemische Absorption, so gilt auch für denselben das oben Gesagte, nur k und Temperaturkoeffizient werden einen anderen Wert haben. Lagern sich die beiden Streifen übereinander, so gestalten sich die Verhältnisse viel komplizierter.

Besteht die Reaktion aus zwei Komponenten, von denen die eine photochemisch aktive, die andere lichtunempfindliche ist, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration dieser Komponente und dem von der anderen Komponente absorbierten Lichte sein, d. h. daß die Gleichung folgende Gestalt haben wird:

$$V = k A c^n,$$

wo c die Konzentration der lichtunempfindlichen Komponente und n ihr Exponent bedeutet. Haben wir mehrere photoaktive und lichtunempfindliche Reaktionskomponenten, so erhält die Gleichung in ihrer allgemeinen Form folgende Gestalt:

$$V = k A \cdot B \dots c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \dots,$$

wodurch das photochemische Grundgesetz in seiner allgemeinen Form ausgedrückt wird. Die mathematische Bearbeitung desselben und seine praktische Anwendung bilden den Inhalt des zweiten Teiles dieses Werkes.

Es wurde gesagt, daß die Lichtreaktionen ihrem inneren Wesen nach von den Dunkelreaktionen verschieden sind. Das Primärstadium der Lichtreaktionen stellt einen lichtelektrischen Vorgang dar; es erfolgt sozusagen eine „photochemische Dissoziation“, und der innere Mechanismus der Lichtreaktionen ist demzufolge ein ganz anderer, als bei den gewöhnlichen Dunkelreaktionen.

Verlaufen die beiden Vorgänge gleichzeitig nebeneinander, so müssen die Eigenschaften des Gesamtvorgangs aus den Eigenschaften der einzelnen Vorgänge sich summieren, d. h. additionell verhalten. Wird z. B. eine Dunkelreaktion belichtet, so entsteht im Lichte eine neue Reaktion, mit ihrem eigenen Temperaturkoeffizienten, Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, wobei die Gesamtgeschwindigkeit gleich der Summe der Geschwindigkeit der beiden einzelnen Vorgänge der Dunkel- und der Lichtreaktion sein wird.

Nehmen wir einen anderen Fall an. Es bilden sich während der Belichtung Dunkelkatalysatoren, die einen Dunkelvorgang hervorrufen, wodurch zu der Lichtreaktion eine Dunkelreaktion hinzutritt, und die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ist gleich der Summe der Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen.

Diesem Prinzip der „Addition“ müssen alle Lichtreaktionen, reversible, wie auch irreversible folgen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung eines solchen komplizierten Vorgangs folgende Gestalt erhält:

$$V = k_l A B \dots c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots + k_d a^m b^{m'} \dots c^{n_1} c^{n_2} \dots,$$

wo $a, b \dots$ die Konzentrationen der lichtempfindlichen Komponenten bedeuten.

Bei tiefen Temperaturen und starken Lichtintensitäten treten die Eigenschaften der Lichtreaktion, bei hohen Temperaturen und geringer Lichtintensität die der Dunkelreaktion in den Vordergrund.

Ist $k_d = 0$, d. h. daß die Dunkelreaktion gleich Null ist, so erhalten wir die frühere Gleichung für die reine Lichtreaktion; ist $k_l = 0$, so haben wir mit reiner Dunkelreaktion zu tun.

Die mathematische Bearbeitung dieser komplizierten Reaktionsgleichung befindet sich ebenfalls in dem zweiten Teile.

Ist einmal der innere Mechanismus der Lichtvorgänge und der Dunkelvorgänge seinem Wesen nach ein verschiedener, so muß auch die Beeinflussung derselben durch die Katalysatoren eine verschiedene sein. Da die Lichtkatalysatoren ebenfalls auf Kosten der von außen zuströmenden Energie ihre Wirkung ausüben, so müssen sie instande sein, entweder ein neues photochemisches Gleichgewicht hervorzurufen oder ein vorhandenes zu verschieben, und somit die Aufspeicherung der Lichtenergie beeinflussen zu können.

Die Dunkelkatalysatoren können bekanntlich das Dunkelgleichgewicht nicht verschieben, weil sie die entgegengesetzten Reaktionen gleich beeinflussen.

Versuchen wir ein Bild der Entwicklung dieses Gedankengangs bei der Aufstellung der eben erwähnten Grundgesetze in aller Kürze zu entwerfen.

In seinem Büchlein spricht Christian Weiß¹ (1801) folgende Worte aus: „... ein farbiger Körper strahlt das Licht zurück, mit welchem er keine chemische Verwandtschaft hat, z. B. der rote Körper also das rote Licht, gegen welches er keine Verwandtschaft äußert, dagegen alles übrige einsaugt.“ Vermutlich hat Weiß darunter verstanden, daß nur das absorbierte Licht chemisch wirkt.

Der erste, der den Gedanken, daß nur „die absorbierten Lichtstrahlen für die Hervorbringung einer chemischen Veränderung wirksam seien“, klar aussprach, war der Kurländer Christian Johann Dietrich Frh. v. Grotthus² (1817) (geb. 1785, Leipzig, gest. 1822, Geddütz). Diesem Gedanken wurde wenig Aufmerksamkeit geschenkt und er geriet in Vergessenheit; erst in den letzten Jahren erweckten die Grotthusschen Erwägungen das ihnen gebührende Interesse, wobei man die volle Bedeutung derselben erkannte.

Dasselbe Gesetz wurde später von Draper³ (1841) ganz unabhängig von Grotthus entdeckt und trug bis zur letzten Zeit seinen Namen.

¹ Ch. Weiß, „Betrachtungen über Farbenänderung im Lichte ...“, Leipzig (1801).

² Gilbert, *Annal.* 61. S. 50 (1817). — Ostwalds *Klassiker* 152. S. 94; *Jahresverhandlungen der Kurländischen Gesellsch. f. Lit. u. Kunst* 1. S. 119 (1819).

³ *Phil. Magaz.* (3) 19. S. 195 (1841).

Herschel¹ (1842) beobachtete, daß das Ausbleichen der auf Papier aufgestrichenen Blumenfarbstoffe in dem „Teile“ des Sonnenspektrums am schnellsten vor sich geht, der der Blumenfarbe „komplementär“ ist, d. h. von derselben absorbiert wird. Ähnliche Erscheinungen beobachtete später Vogel und auch viele andere Forscher.

Somit fällt die Entdeckung dieses ersten photochemischen Grundgesetzes in den Anfang des 19. Jahrhunderts zurück. Aber wie ersichtlich, ist dieses Gesetz von rein qualitativem Charakter und besagt nichts über die quantitative Beziehung zwischen der absorbierten Lichtmenge und der stattgefundenen Stoffumsetzung; ebensowenig entscheidet es über die Frage, ob das ganze absorbierte Licht chemisch wirkt oder nicht, und wenn nicht, welcher Teil davon chemisch ausgenutzt wird.

Die schönen Untersuchungen der Botaniker Engelmann² (1869) und Timiriazeff (1869) über die Assimilation der Kohlensäure in den grünen Blättern der Pflanzen im spektral-zerlegten Lichte ergaben als Resultat, daß die Menge der zersetzten CO₂ in einem parallelen Verhältnis zu der Größe der Lichtabsorption steht und dort die größte Dimension aufweist, wo auch die Absorption am stärksten auftritt, nämlich im orangen Teile des Spektrums. Dasselbe konnte auch bei anders gefärbten Pflanzen, in denen andere Stoffe an Stelle des Chlorophylls sich vorfinden, wahrgenommen werden, und dementsprechend verschiebt sich sowohl das Maximum der Absorption, wie auch dasjenige der chemischen Wirkung.

Die beiden Forscher haben aber die nötigen Konsequenzen aus ihren vortrefflichen Arbeiten nicht gezogen, und die Entdeckung dieses zweiten Grundgesetzes über die quantitative Beziehung zwischen der absorbierten Energie und den umgesetzten Stoffmengen fiel anderen Forschern zu. M. Wildermann³ (1902) hat die Frage klar aufgestellt: folgen die Lichtreaktionen einem dem Faradayschen Gesetze für Elektrolyse analogen Gesetze oder nicht, d. h. sind die umgesetzten Stoffmengen der absorbierten Lichtenergie proportional, oder gehorchen sie dem Massenwirkungsgesetze von Guldberg und Waage und ihr Geschwindigkeitsfaktor ist der Lichtintensität proportional.

Auf Grund seiner quantitativen Versuche mußte er sich zu der letzten Anschauung bekennen. Das rührt daher, daß, wie wir weiter

¹ Philos. Transact. (1842).

² Engelmann, Botan.-Ztg. Nr. 1 u. 2. (1883); Nr. 3 u. 4. (1884).

³ M. Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. 42. S. 331 (1903).

sehen werden, die Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten, unter gewissen bestimmten Versuchsbedingungen nach beiden Grundlagen abgeleitet, einander weitgehend ähnlich sind, was den Anschein erwecke, daß die Lichtreaktionen dem Massenwirkungsgesetze folgen.

In einer Sitzung der Berliner Akademie im Jahre 1904, bei der Besprechung der Arbeit von Luther und Weigert¹ über die Umwandlung des Anthrazens in Dianthrazen im Lichte, sprach van't Hoff die Meinung aus: die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die pro Zeiteinheit umgesetzte „Stoffmenge“ ist der vom Anthrazen absorbierten Lichtmenge gleich — was die beiden genannten Forscher als Grundlage für die Berechnung ihrer Versuche verwendet haben. Sie erhielten aber keine Übereinstimmung ihrer Versuchsergebnisse mit der Theorie. Der Grund ist darin zu suchen, daß diese Reaktion von verschiedenen Nebenerscheinungen begleitet wird, deren Einfluß zu eliminieren nicht gelungen war.

Die erste direkte experimentelle Prüfung dieses Gesetzes wurde erst von Lasareff² im Jahre 1907 ausgeführt. Er hat bewiesen, daß die Geschwindigkeit des Ausbleichens der Farbstoffe in dünnen Kollodiumschichten, in spektralzerlegtem Lichte, der absorbierten Lichtenergie, die direkt gemessen wurde — proportional, und im ganzen Streifen der Lichtabsorption — von der Wellenlänge des Lichtes unabhängig ist.

Es ist als ein glücklicher Zufall zu bezeichnen, daß die Wahl der Untersuchungsobjekte gerade solche Körper traf, die keine thermische Absorption besaßen und auf diese Weise eine Bestätigung des Grundgesetzes in seiner endgültigen und einfachsten Form ergaben. Auch die Zersetzung von H_2O_2 ergab ein ähnliches Bild (Henri und Wurmser).³ Dieses zweite Grundgesetz ist eigentlich eine quantitative Erfassung des ersten, und man könnte die beiden in eins unter dem Namen „das Grotthus-van't Hoff'sche photochemische Gesetz“ vereinigen, oder man mußte sie mit den Namen aller Forscher, die ihre Entwicklung förderten, verbinden.

Daß dieses Gesetz einer Beschränkung bedarf, wurde auch schnell erkannt, denn es hat sich ergeben, daß nicht das ganze absorbierte Licht photochemisch wirkt, sondern nur ein Teil des-

¹ Luther u. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. 51. S. 297; 53. S. 385. (1905). — Vgl. unter Weigert, Berl. Ber. 42. S. 850, 17*3 (1900); Zeitschr. f. physik. Ch. 63. S. 458 (1908). — A. Byk, Zeitschr. f. physik. Chem. 62. S. 454 (1908); Zeitschr. f. Elektroch. 14. S. 460 (1908); Berl. Ber. 42. S. 1148 (1909).

² Lasareff, Ann. d. Phys. 24. S. 661 (1907).

³ Henri und Wurmser, Compt. rend. 157. S. 126 (1913).

selben, und das wurde von den meisten Forschern irrtümlich in der Form ausgesprochen, daß das Grothussche Gesetz ungültig sei, wie dies z. B. bei der Zersetzung von Chlorplatinwasserstoffsäuren [Boll (1913)]¹, Azeton (Henri und Wurmser², Kobaltioxalates [Vránek (1917)]³ u. a. erwiesen wurde.

Dagegen sprach Plotnikow (1912)⁴ den Gedanken aus, daß es Streifen der sogenannten „photochemischen Absorption“ geben müsse, in denen das Gesetz streng gültig sei, falls die thermische Absorption bei Messungen abgezogen werde. Sind mehrere Streifen der photochemischen Absorption zugegen, die sich teilweise überdecken, so muß der Vorgang dementsprechend komplizierter verlaufen. Ein derartiger Fall wurde auch von Lasareff näher experimentell untersucht. Die mathematische Bearbeitung dieser Fälle befindet sich in dem II. Teile dieses Werkes.

Im Jahre 1912 und 1913 untersuchten V. Henry u. R. Wurmser⁵ die photochemische Zersetzung von Azeton und Azetaldehyd. Das Maximum der Lichtabsorption bei Azeton, das bei 265 $\mu\mu$ liegt, fällt mit dem Maximum der Lichtwirkung vollständig zusammen; die Autoren ziehen daraus den Schluß, daß in diesem Falle das Grothussche Gesetz gültig sei. Bei Azetaldehyd befinden sich zwei Lichtabsorptionsstreifen, der eine mit dem Maximum bei 227 $\mu\mu$ und der andere im äußersten Ultraviolett. Photochemisch wirken nur die Strahlen des ersten Streifens; daraus ziehen sie den Schluß, daß in diesem Falle das Grothussche Gesetz ungültig sei, und erklären es auf die Weise, daß für die Reaktion nur die Gruppe $C \begin{array}{l} \searrow O \\ \swarrow H \end{array}$ maßgebend ist.

Vom Standpunkte unserer Anschauungen ist dies Verhalten auf die Weise einfach zu deuten, daß in beiden Fällen das Sauerstoffatom die photochemisch ungesättigte Komponente ist, die für das Licht die Angriffsstelle darstellt. Die Streifen der „photochemischen Absorption“ liegen in dem längeren Ultraviolett, die übrige Absorption muß eine rein thermische sein und sich an der Reaktion garnicht beteiligen; auch bei Azeton müßte eigentlich eine thermische

¹ Boll, Compt. rend. 157. S. 115 (1913). 156. S. 1881 (1913).

² Henri und Wurmser, Compt. rend. 155. S. 503 (1912); 156. S. 230 (1913).

³ Vránek, Zeitschr. f. Elektrochemie 23. S. 336 (1917).

⁴ J. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chem. 79. S. 641 (1912). Grundzüge der Photochemie, Chem.-Ztg. 248 (1912).

⁵ V. Henry und R. Wurmser, Compt. rend. 155. S. 503 (1912); 156. S. 230, 1012 (1913).

Absorption vorhanden sein, die vermutlich noch weiter im Ultraviolett liegt. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei Äthylazetat. Im Gebiete des Streifens der photochemischen Absorption müssen alle photochemischen Gesetze gültig sein. Henri und Bielecki¹ haben die Absorptionskurve gemessen und gefunden, daß der photochemisch aktive Streifen der $C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ H \end{smallmatrix}$ -Gruppe angehört. Sie stellen demzufolge den Satz auf: „daß ein jeder Körper nur für diejenige Absorption chemisch empfindlich ist, die den reagierenden Molekülgruppen entspricht.“ (Loi d'absorption photochimique élémentaire.)

Die Fehlingsche Lösung besitzt zwei Lichtabsorptionstreifen, den einen im äußersten Ultraviolett und den anderen im Rot, der den blauen Farbton der Lösung verleiht; der erste rührt von dem Oxalatkomplex und der andere vom Kupfer her. Die beiden Komponenten sind photochemisch ungesättigt, also photoaktiv, und demzufolge muß diese Verbindung mindestens zwei Streifen der photochemischen Absorption besitzen. Von A. Byk² (1908) wurde der Nachweis erbracht, daß diese Verbindung tatsächlich im ultravioleten Lichte lichtempfindlich ist, und durch Leighton³ (1913), daß sie auch im roten Lichte reduziert wird, aber nur in Gegenwart reduzierender Substanzen, wie z. B. Hydrochinon. Dies rührt daher, daß die roten Strahlen eine geringere Frequenz besitzen und demzufolge auch eine geringere Angriffskraft. Eine verschiedene Wirkung der beiden Strahlenarten konstatierten auch Bolin und Linder⁴.

Ein interessantes Beispiel stellt die photokatalytische Wirkung des Chlors auf die Ozonerzeugung, die von Weigert⁵ (1908) untersucht wurde, dar: Ozon wird durch das von ihm absorbierte ultraviolette Licht zersetzt; fügt man ihm Chlor hinzu, so wird es auch durch die vom Chlor absorbierten blauen und violetten Strahlen, wie es das Grotthussche Gesetz erfordert, zersetzt. Chlor wird dabei nicht verbraucht und stellt einen reinen Lichtkatalysator dar. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist der von Chlor absorbierten Lichtenergie proportional.

Die endgültige Fassung dieses Gesetzes ist vom Verfasser⁶ schon im Jahre 1912 in der Form ausgesprochen: „daß die um-

¹ Henri und Bielecki, Compt. rend. 155. S. 456 (1912).

² A. Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie 49. S. 681 (1904); 61. S. 5 (1908).

³ Leighton, Journ. of phys. Chem. 7. S. 205 (1913).

⁴ J. Bolin und Linder, Zeitschr. f. physik. Chem. 93. S. 721 (1919).

⁵ F. Weigert, Zeitschr. f. Elektroch. 14. S. 591 (1908).

⁶ Plotnikow, Photochemische Studien, Monogr. (russ.), 1912 und 1915.

gesetzten Stoffmengen in dem ganzen Bereiche des Streifens der photochemischen Absorption, unabhängig von der Wellenlänge, der absorbierten Lichtmenge proportional sind; der Ausnutzungsfaktor und der Temperaturkoeffizient bleiben ebenfalls unverändert.“ Im Jahre 1915 wurde diese Formulierung erweitert und genauer präzisiert. Die Ableitung der Grundgesetze nach dem Prinzip der Stationarität wurde vom Verfasser im Jahre 1912 ebenfalls ausgeführt.

In der letzten Zeit ist das Bestreben vorhanden, dies Gesetz in eine neue Form zu bringen, mit Zuhilfenahme der modernen Quantentheorie des Lichtes. Nach Einstein¹ und Stark² soll zur Lostrennung eines Elektrons aus dem Molekülverbande die Energie

$$e = h\nu,$$

wo h die Plancksche Konstante (das Lichtquant) = $6.5 \cdot 10^{-27}$ Erg und ν die Schwingungszahl der einwirkenden Wellenlänge bedeuten, verbraucht werden; es ist ersichtlich, daß diese Energie mit der Schwingungszahl proportional stetig wächst.

Nach Einstein soll die photochemische Wirkung darin bestehen, daß eine bestimmte Zahl der Moleküle N durch das Licht unter Lostrennung von Elektronen gespalten werden, was eine Energieabsorption Q (in Kalorien gemessen) gleich:

$$Q = N h \nu$$

erfordert.

Dieses Gesetz ist heutzutage als das Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz bekannt.

Warburg³, Nernst⁴, Bodenstein⁵, Weigert⁶, Winther⁷ haben sich mit der Anwendung dieses Gesetzes zur Erklärung des inneren Mechanismus der Lichtreaktionen und zur Berechnung der Energieverhältnisse beschäftigt.

Es ist klar, daß dies Gesetz in der jetzigen Form noch unzureichend ist, um die bekannten Erscheinungen einwandfrei zu erklären und zu umfassen; es nimmt an, daß nur ein Elektron vom

¹ Einstein, Ann. d. Phys. 17. S. 132 (1905); 37. S. 332. 881 (1912).

² Stark, ebenda 38. S. 467 (1912).

³ Warburg, Berl. Akad. S. 746 (1911), S. 216 (1912), S. 644 (1913), S. 772 (1914), S. 314 (1916).

⁴ Nernst, Zeitschr. f. Elektroch. 21. S. 335 (1918).

⁵ Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 85. S. 297 (1913).

⁶ Weigert, Zeitschr. f. Elektroch. 23. S. 357 (1917); Zeitschr. f. wissenschaft. Phot. 9. S. 381 (1912).

⁷ Winther, Zeitschr. f. wissenschaft. Phot. 11. S. 92 (1912).

kompliziert gebauten Atome, an dem mehrere freie Valenzelektronen haften, durch das Licht losgetrennt wird. Die vom Körper photochemisch aufgenommene Energie ist laut dieses Gesetzes eine „lineare“ Funktion nur der Schwingungszahl und demzufolge ist sie für alle Lichtreaktionen, ungeachtet ihres verschiedenen Charakters und der Ungleichheit des inneren Baues ihrer photoaktiven Komponenten, dieselbe. Mit anderen Worten wird bei der Wechselwirkung zwischen der chemischen Energieform und der Lichtenergie der Chemismus des Vorganges gar nicht berücksichtigt. Es wäre richtiger, dieses Gesetz vorläufig als eine geistreiche und vielversprechende Arbeitshypothese anzusehen.

Die weitere erfolgreiche Erforschung dieser Frage steht im engen Zusammenhange mit der Entwicklung der Lehre vom Bau der Atome und Moleküle aus den Elektronen. Erst wenn wir die letztere richtig erfaßt haben, wird es uns möglich sein, das innere Wesen der Photoaktivität und ihre periodischen Eigenschaften, die Gesetzmäßigkeiten der Temperaturkoeffizienten und den Reaktionsverlauf der Lichtreaktionen, sowie photochemische Katalyse vom quantentheoretischen Standpunkte aus zu erfassen.

Gehen wir jetzt zu der geschichtlichen Entwicklung des Additionsprinzips über.

Die Versuche ergaben immer mehr Tatsachen, daß der innere Mechanismus der Lichtreaktionen sich von den gewöhnlichen Dunkelreaktionen wesentlich unterscheidet. So zersetzt sich z. B. Jodwasserstoffgas HJ im Lichte nach der 1^{ten} Ordnung, und im Dunkeln nach der 2^{ten} Ordnung (Bodenstein¹). Es sind Fälle bekannt, wo im Lichte neue Stoffe sich bilden, die auf gewöhnliche Weise nicht erzeugt werden können, oder daß das Licht derartige Zersetzungen (Photolysen) herbeizuführen imstande ist, die auf keine andere Weise erzielt werden können. Der Einfluß der Temperatur ist auch ein anderer, als bei der Dunkelreaktion, nämlich ein sehr geringer; darauf hat zuerst Goldberg² aufmerksam gemacht (1902), indem er die folgende Schlußfolgerung aussprach: „der Mechanismus der Lichtreaktionen unterscheidet sich wesentlich von demjenigen, der freiwillig im Dunkeln verläuft.“ Vier Jahre später fügte er noch hinzu: „Bei zahlreichen photochemischen Vorgängen messen wir nicht die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion, sondern die einer komplizierten Reaktionsfolge.“ Im Jahre 1906 begann Plotnikow³

¹ M. Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. 22. S. 23 (1897).

² E. Goldberg, ebenda 41. S. 1 (1903).

³ J. Plotnikow, ebenda 58. S. 219 (1907).

seine photochemischen Untersuchungen über die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Sauerstoff im Lichte. Unter bestimmten Versuchsbedingungen war es ihm möglich, die beiden Reaktionen — die Dunkelreaktion und die reine Lichtreaktion — getrennt voneinander zu untersuchen, wobei ihre Mechanismen sich als verschieden erwiesen. Die beiden Reaktionen hatten verschiedene Temperaturkoeffizienten und Katalysatoren ergeben.

Auf Grund dieser Tatsachen wurde von ihm der Satz aufgestellt: „daß die allgemeine Geschwindigkeit der Reaktion gleich der Summe der Geschwindigkeiten der beiden Vorgänge sein muß“, und zwei Jahre später ist es ihm auch gelungen, an dieser Reaktion diesen Satz experimentell zu prüfen und zu bestätigen, wodurch er auch eine präzisere Formulierung erhielt.

Die Wichtigkeit dieses Prinzips für praktische Untersuchungen der Lichtreaktionen ist ohne weiteres klar.

Nur auf diesem Wege kann man die photochemischen Eigenschaften der reinen Lichtvorgänge experimentell bestimmen. Zu diesem Zwecke wird zuerst die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion bestimmt und von der Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs abgezogen, woraus sich die Geschwindigkeit der reinen Lichtreaktion ergibt. Auf diese Weise können wir die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sowie den Temperaturkoeffizienten der reinen Lichtvorgänge berechnen. Auch der verschiedene Einfluß der Katalysatoren läßt sich auf diese Weise genauer erforschen.

Mit Zuhilfenahme dieses Satzes konnten Luther und Forbes¹ (1909) die photochemischen Eigenschaften der reinen Lichtreaktion bei der Oxydation von Chinin durch Chromsäure, Plotnikow² (1912), der Jodoformoxydation durch Sauerstoff bestimmen.

Dieses Grundgesetz wurde im Jahre 1912 von Plotnikow³ nach dem Prinzip der Stationarität in der eben angegebenen Form abgeleitet.

Außer den Lichtreaktionen existieren noch die sogenannten Leuchtreaktionen. Das sind Dunkelvorgänge, die mit einer Lichtemission verbunden sind. Es fragt sich, welche Beziehungen zwischen der umgesetzten Stoffmenge und dem emittierten Lichte bestehen? Es ist klar, daß die emittierte Lichtmenge der umgesetzten Stoffmenge proportional sein muß; da aber die Dunkelvorgänge dem

¹ Luther und Forbes, Journ. Amer. Soc. 31. S. 770 (1907).

² Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chem. 75. S. 337, 385 (1912).

³ Plotnikow, Jahrb. v. Eder, 1913. Photochem. Studien (russ.) Monographie (1912).

Massenwirkungsgesetze folgen, so muß auch der äußere Lichteffect von der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. der Konzentrationsabnahme abhängig sein, indem er desto stärker erscheint, je größer die Geschwindigkeit, d. h. in je kürzerer Zeit das gesamte Licht emittiert wird und umgekehrt. Die gesamte emittierte Lichtmenge bleibt aber immer dieselbe, falls dieselbe Stoffmenge, z. B. ein Grammol, umgesetzt wird. Da die Phosphoreszenzerscheinung derselben Klasse der Erscheinung angehört, so muß sie demselben Gesetze folgen. Am deutlichsten treten die Veränderungen des Lichteffectes bei der Temperaturveränderung auf.

4. Einfluß der Temperatur auf die photochemischen Vorgänge.

Allgemeines.

Da die photochemischen Vorgänge sich von den gewöhnlichen Dunkelreaktionen ihrem inneren Wesen nach unterscheiden, so müssen auch, wie es schon im vorigen Kapitel ausführlich berichtet wurde, alle ihre Eigenschaften und ihr innerer Mechanismus von denen der Dunkelvorgänge verschieden sein. Demzufolge muß auch der Temperatureinfluß auf die Lichtreaktionen ein anderer sein. Da das Primärstadium des photochemischen Vorgangs einen photoelektrischen Charakter trägt, und diese Erscheinung ihrerseits von der Temperatur in hohem Grade unabhängig ist, so war es schon von vornherein zu erwarten, daß die Temperatur auf die Lichtreaktionen keinen, eventuell sehr geringen, Einfluß ausüben werde. Vergleicht man die Wirkung der kurzen Lichtwellen (mit großer Schwingungszahl) auf ein Elektron mit der Temperatureinwirkung auf dasselbe, so kommt man zum Schluß, daß nur sehr hohe Temperatur von vielen Zehntausenden Graden dieselbe Energie zur Lostrennung eines Elektrons mit der entsprechenden Geschwindigkeit, wie es die Lichtstrahlen von großer Schwingungszahl tun, liefern können. Danach können wir erwarten, daß der Temperatureinfluß auf die Lichtreaktionen demjenigen auf die gewöhnlichen Reaktionen bei sehr hohen Temperaturen weitgehend ähneln wird. Wenden wir uns nun zu den Versuchen, um nachzuprüfen, ob unsere Schlußfolgerungen richtig seien. Der Temperaturkoeffizient der gewöhnlichen Dunkelreaktionen hat sich als eine Funktion der Temperatur erwiesen. Bei den tiefsten Temperaturen wurde bisher nur eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten,

nämlich von J. Plotnikow (1905)¹, gemacht. Er fand ihn bei einer Temperatur von -100° für die Bromaddition des Äthylens gleich 6,2; der größte bisher bekannte Wert.

Im normalen Temperaturintervall von etwa 0° bis 100° , in dem die meisten Reaktionen untersucht werden, hat sich der durchschnittliche Wert für den Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktionen gleich 2,5 ergeben. Bei hohen Temperaturen, etwa bei 1000° und höher, hat sich der Temperaturkoeffizient bei einer Reihe von Gasreaktionen gleich 1,3 durchschnittlich ergeben. Somit erhält man eine deutliche Veränderung des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur, die durch das vorstehende Diagramm (Fig. 6) veranschaulicht wird.

In der Richtung nach den höheren Temperaturen strebt die Kurve asymptotisch dem Werte Eins zu. Also muß tatsächlich bei sehr hohen Temperaturen auch die Dunkelreaktion von der Temperatur unabhängig und in dieser Beziehung der Lichtreaktion ähnlich sein. Wie wir weiter unten sehen werden, ist der Temperaturkoeffizient der bisher untersuchten Lichtreaktionen nahe Eins und somit stimmen unsere theoretischen Schlußfolgerungen mit den Tatsachen überein.

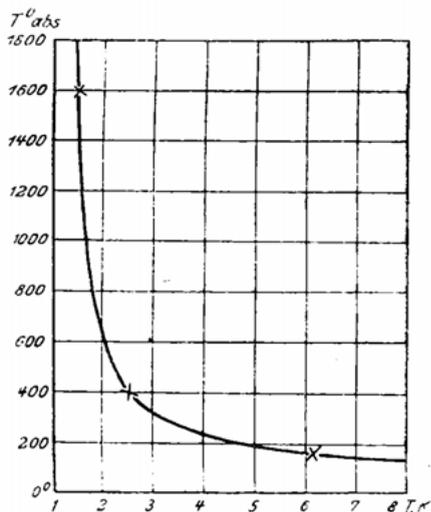


Fig. 6.

Wie wir weiter unten sehen werden, ist der Temperaturkoeffizient der bisher untersuchten Lichtreaktionen nahe Eins und somit stimmen unsere theoretischen Schlußfolgerungen mit den Tatsachen überein.

Ehe wir aber zu den weiteren Betrachtungen über den photochemischen Temperaturkoeffizienten übergehen, ist es zweckdienlich noch einige Betrachtungen über den Einfluß der Temperatur auf die chemischen Prozesse im allgemeinen anzustellen.²

Stellen wir weiter die Frage auf, wohin strebt der andere Zweig der Kurve hin? Strebt er einem bestimmten, wenn auch großem Wert, oder asymptotisch der Unendlichkeit zu? Das sind sehr wichtige Fragen, auf die wir heutzutage infolge der Abwesenheit des entsprechenden Versuchsmaterials keine Antwort geben

¹ J. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie 53. Heft 5 (1905).

² J. Plotnikow, „Zur Frage der Existenzmöglichkeit der chemischen Reaktionen bei absolutem Nullpunkte.“ Prometheus. XXX, S. 273 (1919).

können. Es müssen noch Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten bei noch tieferen Temperaturen ausgeführt werden. Wir haben einen Körper, nämlich das Fluor, das mit einer ganzen Reihe anderer Substanzen sehr heftig reagiert; demzufolge könnten wir eine Reihe Reaktionen, die bei verschiedenen tiefen Temperaturen meßbar verlaufen, wählen. Mitunter reagiert das Fluor mit Wasserstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft (also bei -182°) unter Explosion. Die Technik der Herstellung tiefer Temperaturen ist schon so weit vorgeschritten, daß wir verschiedene flüssige Gase in großen Mengen herzustellen imstande sind. Wir können flüssig auch Helium in genügenden Mengen herstellen und somit eine Temperatur von 4° abs., also ganz nahe am absoluten Nullpunkte, erreichen. Somit ist die prinzipielle Möglichkeit der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten bei sehr tiefen Temperaturen gegeben.

Die technischen Schwierigkeiten, die im Wege stehen, sind natürlich sehr groß, aber nicht unüberwindlich. Gelänge es uns, den Temperaturkoeffizienten bei der Temperatur des flüssigen Heliums zu bestimmen, so könnten wir die Kurve mit einer bestimmten Sicherheit bis zum absoluten Nullpunkte extrapolieren und somit die eben aufgestellte Frage beantworten. Ergibt sich ein endlicher Wert, so bedeutet es, daß auch beim absoluten Nullpunkte chemische Prozesse, wenn auch ungewöhnlich langsam, stattfinden können, und es steht uns nichts im Wege, durch einen Katalysator dieselben zu beschleunigen. Wird die Kurve asymptotisch der Unendlichkeit zustreben, so können keine chemischen Prozesse vor sich gehen, und es wird ein völliger Ruhestand für die gewöhnlichen Dunkelreaktionen bei absolutem Nullpunkte eintreten. Da die Lichtreaktionen einen ungewöhnlich kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen und dabei stationäre Vorgänge sind, hindert uns nichts anzunehmen, daß sie auch bei Abwesenheit der Wärmeenergie, d. h. beim absoluten Nullpunkte, vor sich gehen können. Ebenso müssen auch dabei die photoelektrischen und radioaktiven Erscheinungen stattfinden können. Aus dem eben gesagten können wir den Schluß ziehen, daß der absolute Nullpunkt, bei dem keine Wärmeenergie vorhanden ist, noch keine absolute Ruhe im allgemeinen bedeutet, sondern es können dabei eine Reihe von Prozessen, wie die photochemischen, lichtelektrischen und radioaktiven vor sich gehen. Auch in bezug auf die gewöhnlichen Dunkelreaktionen bleibt diese Frage, wie wir eben gesehen haben, noch unentschieden und nur die weiteren Versuche können uns darüber Aufschluß geben.

Kehren wir wieder zu dem photochemischen Temperaturkoeffizienten zurück. E. Goldberg¹ war der erste, der im Jahre 1902 darauf aufmerksam machte, daß die photochemischen Temperaturkoeffizienten einen kleinen, nahe an Eins liegenden Wert besitzen. Die Zahl der damals bekannten Lichtreaktionen war eine sehr geringe und man konnte nichts Bestimmtes darüber sagen. Im Jahre 1910 machte J. Plotnikow die Beobachtung, daß die Temperaturkoeffizienten der Lichtreaktionen, die als photochemisch-aktive Komponente das Jodatom enthalten, nämlich Jodwasserstoff- und Jodoformoxydationen einen und denselben Wert 1,40 ergeben; für die Dunkelreaktionen erhielt er die Werte 2,07 und 2,61.

Das führte ihn zum Schluß, daß der photochemische Temperaturkoeffizient eine charakteristische photochemische Konstante, die mit dem inneren Bau der photochemisch-aktiven Komponente, sei es ein Atom oder ein Radikal, in engem Zusammenhange stehen müsse. Aus diesem Grunde sprach er die Vermutung aus, daß auch diese Reaktionen, bei denen als aktive photochemische Komponente das Brom oder Chloratom fungiert, denselben Wert für den Temperaturkoeffizienten ergeben würden. Seine Versuche über die Einwirkung von Brom auf Zimtsäure in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie auf Benzol, bestätigten diese Vermutung; es ergab sich der Wert 1,40.

Aus diesem Grunde hielt er es für möglich, auch für das Chloratom denselben Wert 1,40 voraussagen zu können; die Versuche von Benrath und Tuchel über Chlorwasserzersetzung einerseits, und von Nasarow über Chloraddition an Zimtsäure andererseits, bestätigten diese Voraussetzung; es ergab sich wieder der Wert 1,40.

Im Jahre 1911 wurden von Plotnikow die Werte der bekannten Temperaturkoeffizienten tabellarisch zusammengestellt, und dabei hat sich das merkwürdige Resultat ergeben, daß alle Werte sich in drei Gruppen, die in der Tabelle angegeben sind, einordnen lassen.

Die Mehrzahl der bisher bekannten Lichtreaktionen hat einen sehr kleinen, nahe an Eins liegenden Temperaturkoeffizienten: 1,03 mit $\mp 0,03$; sie befinden sich in der ersten Gruppe. In die zweite Gruppe sind die eingeordnet, die den Wert 1,20 mit $\pm 0,03$, und in die dritte, die den Wert $1,40 \pm 0,03$ besitzen. ($\pm 0,03$ bedeutet nicht die Genauigkeit der Messungen verschiedener Autoren, sondern Schwankungen der Werte von dem mittleren Wert für jede Gruppe).

¹ Goldberg, Zeitschr. f. physik. Chemie 41, S. 1. (1903).