

zwischen den Parteien besteht. Wenn irgend eine vernünftige Wahrscheinlichkeit für ein Übereinkommen besteht, so sollen Schritte zur Anbahnung unternommen und inzwischen die Überweisung an das Gericht vertagt werden (Vorschrift 73). Erst wenn keine Aussicht auf eine Einigung besteht, wird der Antrag an das Gericht weitergegeben.

b) Nach 4 Jahren nach Anmeldung des Patentes (jedoch nicht vor dem 28. August 1908) kann man beim Comptroller die Zurücknahme beantragen, weil der patentierte Artikel oder das patentierte Verfahren ausschließlich oder hauptsächlich außerhalb Englands hergestellt oder ausgeführt wird (Abschnitt 27 des Gesetzes). Der Patentinhaber soll innerhalb 14 Tage von der Absendung des Duplikatantrages oder innerhalb einer weiteren vom Comptroller zu gewährenden Frist durch beglaubigte Erklärungen feststellen, ob die im Antrage gemachten Angaben zutreffen. Falls sie unzutreffend sind, soll angegeben werden, in welchem Umfange sie unzutreffend sind. Es soll auch angegeben werden, wo der patentierte Gegenstand in Großbritannien hergestellt oder das Verfahren ausgeführt wird. Wenn keine Ausführung der Erfindung in Großbritannien erfolgt ist, sollen die Gründe für die Unterlassung dargelegt werden.

Das weitere Verfahren ist dem Einspruchsverfahren analog.

Die beiden Zurücknahmegründe sind nicht nur in ihrem Wesen und der Verfahrensvorschrift verschieden, sondern zeigen auch eine verschiedene Stellung der entscheidenden Behörde gegen den Patentinhaber. Bei dem Antrage auf Zwangslizenz streben die Vorschriften augenscheinlich eine Vermeidung der Zurücknahme und überhaupt der richterlichen Entscheidung an. Die Vorschrift, daß das Handelsamt sich um die Herbeiführung einer Einigung bemühen soll, deutet wohl klar auf die Tendenz der Bestimmung hin. Gänzlich anders mutet dagegen das Verfahren wegen Nichtausübung an. Aus diesen Bestimmungen spricht jedenfalls keine Milde. Man wird also damit zu rechnen haben, daß ein Ausführungzwang in Großbritannien besteht.

## Chemische Lichtwirkungen.

Von HANS STOBBE, Leipzig.

Auszug aus einem Vortrage,  
gehalten in der Hauptversammlung des Bezirksvereins  
Sachsen-Anhalt in Magdeburg am 17. November 1907.

(Eingeg. den 9./1. 1908.)

Zu den chemischen Lichtwirkungen gehört vor allen Dingen der Assimilationsprozeß, jene hochwichtige physiologisch-chemische Reaktion, bei der im Pflanzenkörper hochmolekulare organische Stoffe aus Kohlensäure und Wasser aufgebaut werden. Ferner gehören hierher auch eine sehr große Zahl anderer Zustandsänderungen, rein chemische Vorgänge, die ebenfalls entweder nur durch das Licht hervorgerufen oder doch wenigstens in ihrem zeitlichen Verlaufe beeinflußt werden.

Die ersten Beobachtungen über die Beteiligung des Lichtes bei solchen Prozessen reichen bis in das Altertum und das Mittelalter zurück. Das Grünen

der Pflanzen, die Bräunung der menschlichen Haut, das Bleichen von Leinen, die Entstehung des Purpurfarbstoffes aus dem schleimigen, farblosen oder gelblichen Saft einiger Schnecken des Mittelmeeres, die Veränderungen anorganischer Farbstoffe, z. B. des Zinnobers, werden bereits in diesen Zeitepochen auf die Wirkung des Lichtes zurückgeführt.

Nachdem dann die Alchymisten in den späteren Zeitaltern nur höchst spärliche Beiträge zur Photochemie geliefert haben, begann erst vom 18. Jahrhundert an ein systematisches Studium der chemischen Lichtwirkungen. Man untersuchte in erster Linie anorganische Stoffe, vornehmlich die Salze der Schwermetalle, auf ihr Verhalten gegen Licht; man erkannte, daß die Entfärbung einer alkoholischen Eisenchloridlösung bei Luftabschluß durch das Licht bewirkt wurde, und daß die ursprüngliche Farbe dieser Flüssigkeit im Dunklen und bei Luftpzutritt wiederkehrte. Man erforschte den Grund für den Farbwechsel der mit Berliner Blau gefärbten Stoffe bei Licht und Dunkelheit. Die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze entdeckte ein deutscher Arzt, Johann Heinrich Schulze, im Jahre 1727; er war der erste, welcher Schriftzüge in Gestalt von Schablonen auf mit Höllensteindlösung getränkten Papieren wiederzugeben verstand. Nach Schulze beschäftigten sich viele andere Forscher mit den Silbersalzen, unter ihnen vornehmlich Scheele. Er stellte sich bei seinen photochemischen Studien zum ersten Male die sehr wichtige Frage: Wenn die Stoffe durch das Licht verändert werden, welcher Art sind die Veränderungen, und woraus besteht die Materie nach der Belichtung? Scheele fand z. B., daß das bei der Insolation des Chlorsilbers entstehende schwarze Pulver metallisches Silber enthielt und daß außer diesem auch Salzsäure entstünde, wenn die Belichtung unter Wasser vorgenommen würde. Ferner konstatierte dieselbe Forscher, daß ein mit Chlorsilber bestrichener Papierstreifen bei der Einwirkung des zerlegten Sonnenlichtes nicht gleichmäßig dunkelt, sondern daß dieses Salz im roten, gelben und grünen Teile des Spektrums fast unverändert bleibt, im blauen und violetten Lichte hingegen schnell zersezt wird.

Dieses staunenerregende Ergebnis sollte bald noch übertroffen werden durch Ritters Entdeckung der ultravioletten Strahlen (1801) und durch die Tatsache, daß die Silbersalze gerade in diesen dem Auge unsichtbaren Strahlen ebenfalls und besonders stark verändert werden. Und als dann weiter gezeigt wurde, daß die vielen anderen lichteempfindlichen Stoffe sich den Spektralfarben gegenüber ähnlich verhielten, verallgemeinerte man die bisher gewonnenen Resultate und teilte die Farben resp. die ihnen entsprechenden Strahlen in zwei Kategorien — in diejenigen, welche chemische Wirkungen hervorriefen, und solche, welche diese Fähigkeit nicht zeigten. Die „chemisch wirksam“ seien allein die brechbarsten, die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen.

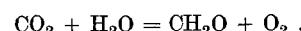
Wie voreilig und wie wenig zutreffend diese zum Teil noch bis auf den heutigen Tag beibehaltene Einteilung war, zeigten weitere photochemische Versuche an anderen Stoffen, vornehmlich an farbigen Substanzen, z. B. Bleioxyd, Eisenvitriol.

Diese blieben nicht nur nicht unter den „sogenannten chemisch wirksamen“ Strahlen intakt, sondern wurden gerade unter rotem Lichte schneller verändert, als unter anderen Teilen des Spektrums. Alle diese Tatsachen fanden später ihre befriedigende Erklärung in einem von Grotthus aufgestellten Gesetze, nach welchem ein Stoff nur durch diejenigen Strahlen chemisch verändert wird, die von ihm selbst absorbiert werden. Dieses Gesetz, das heute die ganze Photochemie beherrscht, besagt also, daß einer chemischen Lichtwirkung erst eine Absorption der Lichtstrahlen, eine Aufnahme von strahlender Energie voraufgehen muß. Und da ein weißer Stoff ein solcher ist, der ultraviolette Strahlen verschluckt, und da ferner im allgemeinen ein roter Stoff im grünen, ein gelber im violetten, ein grüner im roten, ein blauer im orangefarbenen Spektralgebiete absorbiert, so folgt hieraus, daß, wenn farblose oder farbige Stoffe überhaupt lichtempfindlich sind, sie immer nur in einem speziellen aber verschiedenen Bezirke des Spektrums reagieren können. Die Bezeichnung „chemisch wirksame Strahlen“ ist daher nicht auf eine einzige Lichtgattung, auf das Ultraviolett allein, anzuwenden, sondern gilt allgemein für alle Lichtgattungen. Jeder lichtempfindliche Stoff hat je nach seiner Farbe und Absorptionsvermögen seine eigene Gruppe chemisch wirksamer Strahlen. —

Ebenfalls bis in das 18. Jahrhundert zurück datiert das Studium des Assimilationsprozesses der Pflanzen. Nachdem Priestley 1772 nachgewiesen hatte, daß die grünen Pflanzenteile den für die Atmung der Menschen und Tiere notwendigen Sauerstoff aus der Kohlensäure der Luft produzieren, und nachdem Ingenhousz 1783 zeigte, daß für diese Reaktion die Mitwirkung des Lichtes unbedingt erforderlich sei, stellte Senebier auf Grund seiner eigenen und des Saussures Arbeiten eine Theorie des Assimilationsprozesses auf, in der nicht nur die Sauerstoffproduktion, sondern auch das eigene Wachstum der Pflanzen mit der Zersetzung der Kohlensäure in Verbindung gebracht wird. Senebiers Theorie lautet in moderner Ausdrucksweise folgendermaßen: Die lebende Pflanze baut ihre organische Substanz auf aus Kohlensäure und Wasser in den grünen Pflanzenteilen unter dem Einflusse des Lichtes. Dieser Satz ist die Basis geworden, auf die sich das weitere Studium dieses hochwichtigen Prozesses im folgenden 19. Jahrhundert stützt.

Wollen wir seine Gültigkeit prüfen, so stoßen wir bei der Mannigfaltigkeit der die Reaktion bedingenden Faktoren auf eine große Fülle von Fragen, die experimentell gelöst werden mußten, und von denen einige hier kurz gestreift werden sollen. Die erste Frage wäre: Welches ist das erste Produkt der pflanzlichen Assimilation? Tatsache ist, daß in der Regel als niedrigst molekulare Assimilierungsprodukte die Zucker der Hexosegruppe auftreten, die dann weiter in Stärke verwandelt werden. Diese beiden recht kompliziert zusammengesetzten Kohlehydrate können nun aber nicht wohl direkt aus der Kohlensäure entstehen. Und so hat denn schon vor mehr

als drei Jahrzehnten A. v. Baeyer die Hypothese aufgestellt, daß das Wasser zunächst die Kohlensäure zu Formaldehyd reduziere, daß es selbst zu Sauerstoff oxydiert werde



und daß der Formaldehyd der eigentliche Baustein für die Photosynthese der höher molekularen Verbindungen sei.

Diese Hypothese gewann sehr an Wahrscheinlichkeit, als es gelang, die Zucker und zuckerähnliche Substanzen aus Formaldehyd und anderen niedermolekularen Aldehyden synthetisch darzustellen; sie harrt aber noch des direkten Beweises, insofern, als bisher alle Versuche, den Formaldehyd im Pflanzenorganismus aufzufinden, vergeblich gewesen sind.

Früher glaubte man allgemein, daß auch für den Aufbau der Eiweißstoffe das Licht erforderlich sei. Dem scheint aber nicht so zu sein, da eine große Reihe von Forschern, namentlich Pfeffer, nachgewiesen haben, daß die Blätter Proteinstoffe auch im Dunkeln bilden können, und daß zu ihrer Synthese außer Nitraten nur eine erhebliche Menge löslicher Kohlehydrate vorhanden sein müsse. Und das, was für die Bildung der Stärke und der Eiweißkörper gilt, wird wohl auch für die vielen anderen im Pflanzenkörper produzierten organischen Stoffen gelten, nämlich, daß sie teils mit, teils ohne Mitwirkung des Lichtes entstehen.

Eine zweite Frage wäre: Ist denn die Photosynthese des Zuckers und der Stärke an die lebende Zelle gebunden? Auch hierüber liegen Untersuchungen, allerdings erst aus jüngster Zeit, vor. Man hat aus grünen Blättern Glycerinextrakte hergestellt, die kein Protoplasma, wohl aber den grünen Pflanzenfarbstoff und Enzyme, leblose, bisher wenig charakterisierte Stoffe enthielten. Zeitleise glaubten einige Forscher, mit diesem Extrakt aus kohlensäurehaltigem Wasser unter Mitwirkung des Lichtes Sauerstoff und sogar Formaldehyd gewonnen zu haben. Jedoch scheinen diese Versuche und deren Ergebnisse nicht ganz einwandfrei zu sein, da sie teils von denjenigen Forschern, die über sie berichtet haben, widerufen wurden, teils noch nicht genügend nachgeprüft worden sind. Es bleibt daher augenblicklich nur übrig, die weitere Entwicklung dieser Angelegenheit abzuwarten. Sollte sich jedoch das Problem der Photosynthese der Kohlehydrate ohne Protoplasma in Zukunft realisieren lassen, so würden wir eine Entdeckung von fundamentaler Bedeutung vor uns haben, etwa ein Analogon zu dem Buchner'schen Verfahren, den Zucker ohne Mitwirkung der lebenden Hefenzelle, lediglich durch deren Enzym, die leblose Zymase, zu Alkohol und Kohlensäure zu vergären.

Eine dritte Frage wäre: Wenn nachgewiesen ist, daß das Licht für den Assimilationsprozeß erforderlich ist — ist es in seiner Gesamtmenge oder nur zum Teil dabei beteiligt? Die Untersuchungen hierüber sind sehr zahlreich. Sie stimmen alle darin überein, daß das Maximum der Assimilation im gelben und roten Lichte vor sich geht, während unter blauem Lichte das Wachs-

tum, besonders die Entwicklung der Fortpflanzungsorgane in außerordentlichem Grade beeinträchtigt werden. Hieraus folgt also, daß nur ein sehr kleiner Teil der Spektralfarben bei der Photosynthese beteiligt ist. Und diese Erkenntnis führt zu der weiteren sehr wichtigen Frage: *Weshalb erfolgt die Assimilierung nur in den grünen Pflanzeiteilen?* Welchen Anteil hat der grüne Farbstoff, das Chlorophyll, bei der Reaktion? Wir erinnern nur an das Grotthussche Gesetz, nach welchem nur diejenigen Strahlen chemisch wirksam sind, die absorbiert werden. Derjenige Stoff, der rote und gelbe Strahlen absorbiert, ist eben das Chlorophyll; dieses oder ein ihm ähnlich absorbierender Stoff ist also unbedingt erforderlich für die Lichtsynthese. Die Wirkungsweise des Chlorophylls ist noch nicht endgültig aufgeklärt. Man kann aber hierfür zwei Hypothesen aufstellen. Nach der ersten vereinigt sich das Chlorophyll nach der Absorption der Strahlen mit Kohlensäure und Wasser zu lockeren chemischen Verbindungen, die dann im weiteren Verlaufe des Prozesses unter Rückbildung des freien Chlorophylls zu Formaldehyd und Sauerstoff zerfallen. Nach der zweiten Hypothese negiert man die chemische Vereinigung der Reaktionsprodukte; man beschränkt sich darauf, anzunehmen, daß das Chlorophyll das rote und gelbe Licht verschluckt, daß es dieses in Licht von anderer Wellenlänge, z. B. ultraviolettes Licht, umforme, welches dann seinerseits von dem farblosen Gemenge von Kohlensäure und Wasser absorbiert werde und diese dann zur Reaktion bringe. Ohne sich für die eine oder die andere Hypothese zu entscheiden, kann man die Mitwirkung des Chlorophylls bei der Photosynthese als eine katalytische bezeichnen; das Chlorophyll ist ein Lichtkatalysator des Assimulationsprozesses. Diese Auffassung gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man die Betätigung des Chlorophylls vergleicht mit der Wirkung der optischen Sensibilisatoren der orthochromatischen Photographie. Auch diese von H. W. Vogel in die photographische Praxis eingeführten Substanzen — meist blaue, violette, purpurine Farbstoffe — sind Katalysatoren für den Zersetzungsprozess des Bromsilbers durch langwellige Strahlen. Ihre Wirkungsweise kann nun wieder in doppelter Weise gedeutet werden. Nach der ersten Deutung absorbieren die sensibilisierenden Farbstoffe zunächst die langwelligen (roten und gelben) Strahlen, um sie in die kurzwelligen (die blauen, violetten und die ultravioletten) Strahlen zu transformieren; die letzteren werden dann ihrerseits von dem farblosen Silberbromid absorbiert und veranlassen dessen Zersetzung. Nach der zweiten Deutung vereinigen sich die Farbstoffe mit dem Bromsilber zunächst zu chemischen Verbindungen, die dann nach der Absorption der gelben und roten Strahlen in Silbersubbromid, Brom, die Farbstoffe selbst oder deren Umwandlungsprodukte zerfallen. Diese letztere Auffassung scheint gestützt zu werden durch die Beobachtung von Eder und Valentia, nach welcher nicht etwa alle dunklen Farbstoffe sensibilisieren, sondern nur solche, die sich innig mit dem Bromsilberkorn vereinigen und dieses wirklich färben.

Wir haben aus diesem Vergleich den Parallelismus zwischen den Sensibilisatoren der photographischen Platte und dem Lichtkatalysator der Photosynthese erkannt und haben auch aus den übrigen voranstehenden Darlegungen geschen, welche Faktoren für den Assimilierungsprozeß maßgebend sind, und wie diese allergrößte aller photochemischen Reaktionen ohne das Licht, ohne die Sonne, nicht vonstatten gehen kann.

Die Sonne ist die Spenderin der Energie für diesen Prozeß. Man hat den Energiebetrag berechnet, der von der Sonne täglich der von grünen Pflanzen bestandenen Erdoberfläche geliefert wird, und hat gefunden, daß dieser Betrag bei aller seiner Größe doch nur einen verschwindend kleinen Bruchteil ausmacht von der gesamten Lichtenergie, die dauernd der ganzen Erdoberfläche zugeführt wird. Der allergrößte Teil der Sonnenenergie geht also ungenutzt verloren.

Angesichts dieser letzteren Tatsache scheint es nicht nur zweckmäßig, sondern sogar notwendig, sich heutzutage noch viel mehr wie bisher mit photochemischen Studien der allerverschiedensten Art zu befassen. Man soll versuchen, die uns umsonst in solcher Fülle dargebotene strahlende Energie in irgend welcher Weise nutzbar zu machen. Was ist bisher in dieser Richtung geschehen?

Das ganze 19. Jahrhundert hat außer dem bereits erwähnten manches Neue auf photochemischem Gebiete gebracht, aber doch nur verhältnismäßig wenig im Vergleich zu den zahlreichen Errungenschaften, die die Forschungen auf anderen rein chemischen und physiko-chemischen Gebieten zutage gefördert haben. Nur wenige Chemiker — an ihrer Spitze Bunsen — beschäftigten sich um die Mitte des vergangenen Jahrhunderts mit photochemischen Studien, und unter ihnen bei weitem die Mehrzahl mit der Photographie, dieser bisher fast einzigen praktischen Verwertung photochemischen Forschens. Man hat die Technik der Bildzeugung in grauen, braunen und schwarzen Farbtönen zu einer großen Vervollkommenung ausgebildet und hat es neuerdings sogar erreicht, auch die Bilder der uns umgebenden Welt in ihren natürlichen Farben direkt auf der Platte der photographischen Camera entstehen zu lassen nach Verfahren, die im Prinzip teilweise schon zu Anfang des 19. Jahrhunderts erkannt worden waren.

Aber nicht allein diese auf der Zersetzung der Silbersalze beruhenden Lichtwirkungen, sondern auch andere photochemische Prozesse werden in den verflossenen letzten drei Dezennien studiert, insbesondere von Seiten der Farbenchemiker. Sie untersuchen die farbigen Stoffe, die zum Färben unserer Gebrauchsgegenstände und ihrer Rohmaterialien Verwendung finden, auf ihr Verhalten gegen Licht.

Alle Farbstoffe werden durch das Licht beeinflußt, aber glücklicherweise in ganz außerordentlich verschiedenem Grade. Wir kennen einerseits sehr lichteiche, die selbst in Monaten und Jahren kaum verändert werden, andererseits höchst lichtempfindliche, die schon nach einigen Minuten oder Sekunden verblassen oder ganz ausgebleicht werden. Und da nun die Lichteichtheit eines Farb-

stoffes diejenige Eigenschaft ist, die ihm seine Brauchbarkeit für Färbezwecke sichert, und die auch seinen Wert bestimmt, so prüft der Farbenchemiker und Techniker alle Farbstoffe in dieser Richtung. Man darf annehmen, daß von den ca. 6000 künstlichen Farbstoffen wohl ein jeder auf sein Verhalten gegen Licht untersucht worden ist, und zwar nicht allein für sich, sondern auch unter denjenigen Bedingungen, unter denen er später Verwendung finden soll. Diese Prüfungen haben sehr bemerkenswerte Resultate ergeben. Man weiß, daß die Lichtechntheit eines Farbstoffes abhängt von dem Material der Faser (Indigo ist auf Wolle echter als auf Baumwolle, die Methylviolette bleichen am raschesten auf Stärkepapier, langsamer auf Gelatine und Eiweißpapier). Man weiß ferner, daß die Lichtechntheit abhängig ist von der Art der Farbstofffixierung, d. h. von dem Vorhandensein und der Beschaffenheit der Beize, ferner abhängig von den klimatischen Verhältnissen, dem Zustande der Atmosphäre, dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft usw. Alles wichtige Ergebnisse, deren detaillierte Beschreibung und Registrierung viele tausend Seiten der Fachliteratur ausfüllt.

Aber das Interesse an solchen photochemischen Prozessen darf nicht erschöpft sein durch die Feststellung der Tatsache, daß ein Farbstoff verändert wird, ob er schnell oder langsam „bleicht“ oder „dunkelt“, sondern man muß fragen, welcher Art sind die Veränderungen, was entsteht aus dem Farbstoff, in welchem Zustand er befindet er sich nach der Belichtung? Was ist mit ihm geschehen? Ist er oxydiert, reduziert oder anderweitig verändert? Hierüber hat man erst in jüngster Zeit begonnen, exakte Versuche auszuführen, und hat sie auch auf viele andere Stoffe ausgedehnt, die nicht Farbstoffe sind.

Solche Untersuchungen sind manchmal nicht ganz leicht auszuführen, da das Licht nicht einseitig wirkt und da, wenigstens bei organischen Verbindungen, meist nicht ein einziges Lichtprodukt gebildet wird, sondern mehrere, die nicht immer leicht zu isolieren sind.

Man kann die Wirkungsweise des Lichtes niemals mit Sicherheit voraussagen; es führt uns von einer Überraschung zur anderen. Spielend und in eleganter, unauffälliger Weise besorgt es zuweilen in kurzer Frist chemische Umsetzungen, zu deren Zustandekommen der Chemiker sonst eine lange Zeit braucht, eine große Folge von Reaktionen ausführen müßte, oder die er ohne das Licht überhaupt noch nicht zu realisieren imstande ist.

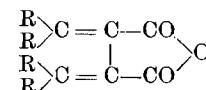
Alle diese Lichtreaktionen — Oxydationen, Reduktionen, Polymerisierungen, Isomerisierungen, synthetische Prozesse, Spaltungen — lassen sich in zwei große Gruppen teilen:

Erstens in solche, bei denen aus einer einzigen chemischen Verbindung oder durch Wechselwirkung mehrerer verschiedener Verbindungen andere Stoffe gebildet werden, die nunmehr sowohl im Lichte, als auch bei darauffolgendem Verweilen in der Dunkelheit stabil geworden sind. Hierher gehört z. B. die Oxydation des Jodwasserstoffes zu Wasser und Jod, die Reduktion des Chlors durch Wasserstoff zu Chlorwasserstoff, die Umlagerung

von Maleinsäureester zu Fumarsäureester, die Polymerisierung von Jodacetylen,  $C_2HJ$ , zu Trijodbenzol,  $C_6H_3$  usw. Solche Photoreaktionen, bei denen sich lichtlabile Stoffe oder Systeme dauernd in lichtstabile Gebilde verwandeln, sind die weitaus überwiegenden. Und da solche einseitig verlaufenden „nicht umkehrbaren Reaktionen“ sich tatsächlich auch freiwillig von selbst abspielen, so folgt daraus, daß das Licht in allen diesen Fällen nur Einfluß hat auf die Geschwindigkeit der Reaktion, daß es also Prozesse beschleunigt, die auch ohne das Licht in allerdings viel längerer, manchmal nicht abzuwartender Zeit ihr Ende erreichen würden.

Die zweite Gruppe von Lichtreaktionen sind solche, bei denen einige Stoffe durch Belichtung in andere verwandelt werden, die dann ihrerseits bei darauffolgendem Verweilen im Dunkeln wieder umgekehrt in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Solche Vorgänge sind die „umkehrbaren Lichtreaktionen“. Hierher gehören nur wenige Reaktionen, unter ihnen der von R. Luther studierte Prozeß der Zersetzung des Halogensilbers und dessen Rückbildung aus Subhaloid und Halogen  $2AgCl \rightleftharpoons Ag_2Cl + Cl$ ; die von demselben Forscher und F. Weigert untersuchte Polymerisierung und Entpolymerisierung von Anthracen und Dianthracen  $2C_{14}H_{10} \rightleftharpoons C_{28}H_{20}$ ; der Zerfall und die Rückbildung von Schwefeltrioxyd  $SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + O$  (Cohen), die gegenseitige Umlagerung der beiden grauen krystallinischen Selenmodifikationen  $SeI \rightleftharpoons SeII$  (R. Marc) und ferner eine Gruppe von Vorgängen, die mit dem Namen der Phototropie erscheinungen belegt wurden sind, und die ich in jüngster Zeit an den Fullgiden nach zum Teil neuen Methoden studiert habe.

Die Fulgide werden nach einem von mir aufgefundenen Verfahren dargestellt. Sie haben die allgemeine Formel



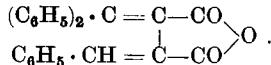
(R bedeutet Wasserstoff, Alkyl oder Aryl) und kristallisieren in prächtigen Gebilden von hohem Glanz und leuchtender gelber, orange, roter, purpurner bis brauner Farbe. Da sie durch das Licht entweder dauernd oder nur vorübergehend verändert werden, eignen sie sich in ausgezeichneter Weise zu einer etwas eingehenderen Erläuterung der beiden eben charakterisierten, „nicht umkehrbaren“ und der „umkehrbaren“ Photoreaktionen.

Bei ihren „nicht umkehrbaren Photoreaktionen“ entstehen aus den Fulgiden farblose oder hellfarbige, anders konstituierte Stoffe, die unter keinen Umständen weder im Lichte, noch im Dunkeln wieder in das ursprüngliche Fulgid zurückverwandelt werden können. Ich habe diese Lichtprodukte „Phototropide“ genannt und werde in kurzer Zeit ausführlich über sie berichten.

Bei ihren „umkehrbaren Photoreaktionen“ entstehen aus den Fulgiden tieferfarbige, gleich konstituierte Stoffe, die nur im Lichte stabil sind, und

die sich aber in der Dunkelheit wieder rückwärts zu dem ursprünglichen Fulgid umformen.

Welche der beiden Reaktionen sich an einem Fulgid vollziehen, oder — präziser ausgedrückt — welche von beiden Reaktionen überwiegt, hängt ab von der Dauer der Lichteinwirkung und von vielen anderen Faktoren. Ich schildere diese etwas komplizierten Verhältnisse am besten an einem besonders typischen Beispiel<sup>1)</sup>, dem Triphenylfulgid



Wird das für die Dunkelheit stabile orangegegelbe Pulver dieses Stoffes zwischen zwei Glasplatten gepreßt, zur Hälfte schwarz verhüllt und zur anderen Hälfte einige Minuten von der Sonne oder von elektrischem Bogenlichte bestrahlt, so nimmt die belichtete Fläche eine hellbraune Farbe an, die aber bei darauffolgendem eintägigen Verweilen in der Dunkelheit wieder in das ursprüngliche Orange übergeht. Diese phototrope Zustandsänderung kann man bei abwechselnder Belichtung und Verdunkelung sehr häufig, jedoch nicht unbegrenzt oft beobachten. Man findet nämlich bei mehrfacher Wieder-

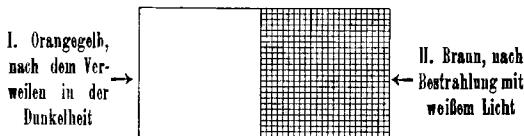


Fig. 1.

holung dieser Operation, daß die Nuancendifferenz zwischen der belichteten und nichtbelichteten Fläche immer kleiner wird, daß ferner das Hellbraun bei mehrtägiger konstanter Insolation immer mehr verblaßt, daß die belichtete Fläche allmählich heller wird als die unbelichtete, und daß schließlich das ganz hellgelb gewordene Pulver seine Farbe bei verschiedener Intensität der Beleuchtung nicht mehr wechselt. Es sind in diesem Falle aus dem ursprünglichen lichtlabilen Fulgid die farblosen licht- und dunkelstabilen Photoanhydride entstanden.

Wir erkennen also, wie bei der Belichtung der Fulgid zwei Reaktionen nebeneinander herlaufen, und wie die irreversible Reaktion schließlich die reversible, phototrope Reaktion verdeckt und ablöst.

Eine eingehende optische Analyse speziell der Phototropieerscheinungen hat nun zu Ergebnissen geführt, die zum Schluß in aller Kürze geschildert werden sollen<sup>2)</sup>. Wir sahen, wie das zur Hälfte schwarz verhüllte orangegegelbe Fulgidpulver (I) auf der mit weißem Licht bestrahlten Fläche (II) hellbraun geworden war (vgl. Fig. 1).

Läßt man nun für den weiteren Versuch die Fläche I verhüllt, bestraht die eine Hälfte von II

weiter mit weißem Licht, die andere Hälfte von II (also ein Viertel des Ganzen) unter Kobaltglas mit blauem Licht, so verdunkelt sich auf der letzteren Fläche (III) die Farbe bis zum tiefsten Schwarzbraun (vgl. Fig. II).

Hieraus ergibt sich, daß unter blauem Lichte eine stärkere Einwirkung stattfindet, als unter weißem Lichte. Diese auf den ersten Blick merkwürdige Tatsache war nur so zu erklären, daß das weiße kombinierte Licht Strahlen enthalten muß, welche den blauen Strahlen entgegenarbeiten. Und in der Tat lehrt ein einfacher Versuch, daß das durch weißen und durch blaues Licht „erregte“ Fulgid auf Fläche II und III bei Bestrahlung mit rotem und gelbem Lichte ebenso wie durch die Dunkelheit zu dem ursprünglichen orangegegelben Fulgid „aufgehellt“ wird, daß also unter diesen Bedingungen kein Farbenunterschied zwischen den drei Flächen I, II und III zu erkennen ist.

Nimmt man nun an, daß den verschiedenen Farbnuancen eines erregten Fulgides nicht jedesmal eine verschiedene Modifikation entspricht, sondern daß das Triphenylfulgid überhaupt nur in zwei verschiedenfarbigen Formen existiert — in

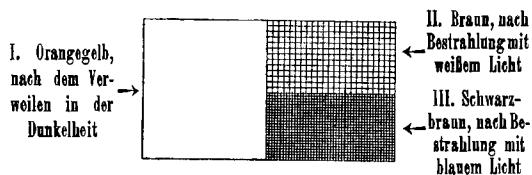


Fig. 2.

einer für die Dunkelheit farbenkonstanten hellsten Form A und in einer nur im Lichte stabilen dunkelsten Form B — so gilt folgende Beziehung:

unter blauem Lichte

Orange Fulgid A  $\xrightarrow{\quad}$  Schwarzbraunes Fulgid B.

unter rotem u. gelbem Lichte

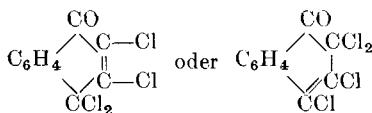
Das Fulgid A ist blau empfindlich, also gerade reaktionsfähig unter denjenigen Strahlen, die es selbst absorbiert (Bestätigung des Grotthuschen Gesetzes). Das Fulgid B ist rot- und gelb empfindlich, wird daher vornehmlich auch nur diese Strahlen absorbieren und in Wahrheit einen blauen Farbenton haben. Seine schwarzbraune Farbe ist nur eine Scheinfarbe, die dadurch bedingt ist, daß der blaue Stoff B noch mit unverändertem orange Stoff A gemischt ist.

Zwischen den beiden Fulgidmodifikationen besteht für jede Wellenlänge des Lichtes ein „photochemisches Gleichgewicht“, eines jener stationären oder dynamischen Gleichgewichte, die zuerst von R. Luther studiert worden sind. Sie sind verschieden von den wahren statischen Gleichgewichten, insofern sie nur so lange unverändert bleiben, als dauernd Licht von bestimmter Wellenlänge strahlt. Außer von der Wellenlänge des Lichtes ist das Gleichgewicht der beiden Fulgidformen ferner abhängig von der Lichtintensität und der Temperatur. —

<sup>1)</sup> Die weiteren Ausführungen wurden von dem Vortragenden durch Experimente erläutert.

<sup>2)</sup> Die ausführliche Beschreibung dieses Gegenstandes siehe bei H. Stobbe, Ann. d. Chem. 359.

Ebenso wie das Triphenylfulgid sind in mehr oder weniger auffälliger Weise noch 19 andere Fulgide phototrop; ferner auch einige wenige andere Stoffe, z. B. die beiden von W. Markwald als phototrop erkannten Verbindungen, das salzaure Chinochinolin und das  $\beta$ -Tetrachlorketonaphthalin



und schließlich auch die von H. Biltz untersuchten Phenylhydrazone einiger aromatischer Aldehyde und mehrere Osazone der Benzilreihe. Alle diese Stoffe sind von mir und meinem Mitarbeiter Richard Härtel nach den für die Fulgide ausgearbeiteten Methoden untersucht worden. Wir haben festgestellt, daß auch ihre Phototropieerscheinungen ganz denselben Gesetzen unterworfen sind, die ich für die Fulgide gefunden habe. So wird z. B. das weiße Tetrachlorketonaphthalin nur durch die ultravioletten Strahlen zu einer rotvioletten Modifikation erregt, weil es als weißer Stoff nur diese Strahlengattung absorbiert. Und umgekehrt wird die rotviolette Modifikation dieses Ketons besonders schnell durch die gelben und grünen Strahlen zur weißen Modifikation aufgehellt, weil es gerade diese absorbiert. Wir haben also:

unter ultraviolettem Licht

Weißes Keton A  $\longleftrightarrow$  Rotviolettes Keton B

unter gelbem u. grünem Lichte

**Das für die Dunkelheit farbenkonstante weiße Keton A ist ultraviolettempfindlich, das rotviolette Keton B ist gelb und grün empfindlich.**

Diese Beispiele mögen genügen. Wir sahen, daß sowohl beim Triphenylfulgid als auch beim Tetrachlorketonaphthalin eine besondere Gruppe von Strahlen die B-Formen in kürzester Zeit zu den A-Formen aufhellen, daß sie also einen Vorgang beschleunigen, der auch sonst bei Abwesenheit aller Lichtstrahlen in der absoluten Dunkelheit freiwillig von selbst verläuft.

Das letztere ist besonders wichtig. Das Licht leistet bei der Erregung eines phototropen Stoffes chemische Arbeit, indem es aus einem für die Dunkelheit stabilen Stoffe A einen lichtstabilen Stoff B schafft. Dieser Stoff B ist aber nur so lange haltbar, als Licht leuchtet; er gibt die in ihm aufgespeicherte Energie im Dunkeln ganz von selbst wieder ab unter Rückverwandlung in A. In welcher Form die Energie frei wird, kann ich noch nicht mit Bestimmtheit sagen. So viel steht aber fest, daß jeder phototrope Stoff ein Akkumulator für Lichtenergie ist, und daß die Zustandsänderungen eines solchen Stoffes, gerade so wie andere umkehrbare photochemische Prozesse geeignet sind, die Gesetze zu erforschen, die die Umwandlung der strahlenden Energie in andere Energieformen beherrschen.

## Über die Anwendung des Ultramikroskops nach Siedentopf und des Mikrospektralphotometers nach Engelmann in der Textil- und Farbstoff-Industrie.

Von N. Gaidukov.

(Eingeg. d. 20./1. 1908.)

### I. Die Anwendung des Ultra-mikroskops.

Die mechanischen Methoden zur Prüfung der Spinnfasern (z. B. die Reißmaschine) zeigen nur die Eigenschaften der Fasern, aber nicht die Ursachen dieser Eigenschaften. Auch das gewöhnliche Mikroskop kann diese Eigenschaften nicht zeigen, weil man mit Hilfe dieses Apparates meistens nur die äußere Gestalt der Fasern, aber nicht die innere Struktur derselben beobachten kann. Deshalb ist es begreiflich, daß nach dem Erfinden des neuen mikroskopischen Apparates, in dem das Sichtbarmachungsvermögen stark gesteigert ist — nämlich des Ultramikroskopes —, auch Versuche gemacht wurden, diesen Apparat auch für die Untersuchung der Fasern anzuwenden.

Im Juli 1906 habe ich die präparierte Ramiefaser mit Hilfe des Ultramikroskopes nach Siedentopf<sup>1)</sup> beobachtet und habe gefunden, daß die Substanz dieser Fasern aus in Längsrichtung gelagerten Teilchen besteht<sup>(2)</sup>.

Herr Dozent J. Schneider und Herr G. Kunz<sup>1)</sup> haben für die Untersuchung gefärbter und ungefärbter Spinnfasern eine andere ultramikroskopische Einrichtung angewandt, das Ultramikroskop nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy<sup>4)</sup>. Dieser Apparat ist sehr geeignet für die Untersuchung flüssiger oder fester durchsichtiger kolloidaler Körper (Gold- und Silberhydroxolen, Eiweißlösungen, gefärbter Gläser und Steinsalze usw.), aber nicht für die Untersuchung der Objekte zwischen Objektträger und Deckglas. Daraum ist die Methode von Schneider-Kunz zu kompliziert.

Ende Januar 1907 fragte mich Herr Ing. Hellmann-Wien, ob man die Baumwollfasern mit Hilfe des Ultramikroskopes nach Siedentopf prüfen könne. Durch diese Frage angeregt und von der Firma Carl Zeiß unterstützt, habe ich im Frühjahr 1907 im Mikrolaboratorium der Firma Carl Zeiß begonnen, das Problem zu lösen, ob man mit Hilfe des Ultramikroskops nach Siedentopf die Spinnfasern untersuchen und prüfen kann.

Als Arbeitshypothese für meine Untersuchungen habe ich die Micellartheorie von K. v. Nägeli<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Carl Zeiß, Jena, Prospekt M i k r o 228

<sup>2)</sup> Berichte d. Deutsch. Botanisch. Gesellsch. 24, 587 (1906).

<sup>3)</sup> Z. f. wissenschaftliche Mikroskopie 23, 393 bis 409 (1906).

<sup>4)</sup> Carl Zeiß, Jena, Prospekt M i k r o 229.

<sup>5)</sup> Nägeli und Schwindeler, Das Mikroskop, 1877, 422—426.