

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIII. Jahrgang.

Heft 28.

15. Juli 1910.

Die Photochemie als Unterrichtsfach.

Von KARL SCHAUM¹⁾.

(Eingeg. 23./5. 1910.)

Eine der vornehmsten Aufgaben der physikalisch-chemischen Forschung besteht in der Feststellung der zwischen den chemischen Energie und den anderen Energiearten obwaltenden Beziehungen. Die Thermochemie, die Elektrochemie und die Mechanochemie (Capillar-, Kolloid-, Piezochemie usw.) behandeln die Hin- und Herverwandlungen zwischen chemischer Energie einerseits und Wärme, elektrischer und mechanischer Energie andererseits. Entsprechend der enormen Bedeutung dieser Gebiete für Wissenschaft und Technik gewährt man ihnen im Unterricht erheblichen Raum. Dagegen ist es um den Unterricht in der Photochemie, die die Beziehungen der chemischen Energie zur strahlenden untersucht — von wenigen Hochschulen abgesehen, an denen dank dem Wohlwollen der Unterrichtsverwaltung oder der Freiheitlichkeit der Industrie eigene Institute oder Abteilungen für Photochemie geschaffen worden sind —, noch recht mangelhaft bestellt. Und doch scheint es dringend wünschenswert, dieser Disziplin ein regeres Interesse entgegenzubringen, da photochemische Grundgesetze und Methoden bereits für Wissenschaft und Technik von größter Bedeutung geworden sind, und ganz besonders weil die bedeutungsvollsten Probleme, von deren glücklicher Lösung das Wohl der gesamten Menschheit abhängt, aller Wahrscheinlichkeit nach ihre Bearbeitung auf dem Boden der Photochemie finden müssen.

Wenn wir das Lehrgebiet der Photochemie umgrenzen wollen, so müssen wir uns bewußt bleiben, daß zwar die Wandlungen zwischen der strahlenden und der chemischen Energie im Vordergrund des Interesses stehen, aber die Beziehungen zwischen der erstgenannten Energieart und der Wärme und der Elektrizität unbedingt in den Rahmen der Photochemie hineingehören, wie ja auch Thermochemie und Elektrochemie die Beziehungen nicht nur zwischen der chemischen Energie und der Wärme oder der elektrischen Energie behandeln, sondern überhaupt die Energetik dieser Energiegattungen erörtern, deren gründliche und allseitige Erforschung ja erst die eigentliche Thermochemie und Elektrochemie zu ihrer bewundernswerten Höhe erhoben haben.

Der erste Teil des photochemischen Unterrichtes hätte dementsprechend die Entstehung strahlender Energie aus Wärme, die thermische Emission, zu behandeln. Die große Bedeutung dieses Kapitels für wissenschaftliche und technische Chemie erhellt aus der Tatsache, daß die

durch Kirchhoff begründete, durch Stefan, Boltzmann, Wien und Planck durchgeführte Lehre von den Strahlungsgesetzen die wissenschaftliche Grundlage für eine rationelle Leuchtechnik bildet. Die Energetik der Lichtquellen, ihre Bewertung, das Problem, möglichst „ökonomische“ Strahler ausfindig zu machen — all dies erscheint vom Standpunkt der modernen Strahlungslehre aus betrachtet in überraschender Klarheit. Bei diesem Abschnitt muß der photochemische Unterricht mit der physiologischen Optik in enge Beziehungen treten, da die Photometrie weit mehr ein Zweig der Physiologie als der Physik ist. Dieser Exkurs kommt aber der speziellen Photochemie zugute, da die Erregung der Gesichtsempfindung ohne Frage auf einem sich in der Netzhaut abspielenden photochemischen Vorgang beruht.

Die gründliche Kenntnis der Strahlungsgesetze scheint für den Chemiker ferner deshalb von großer Wichtigkeit, weil auf ihnen eine noch junge aber bereits außerordentlich fruchtbare Methode der Temperaturmessung, die Strahlungspyrometrie, begründet ist. Während die obere Grenze der Leistungsfähigkeit der Gas-, der Widerstands- und der thermoelektrischen Pyrometer kaum bis 2000° reicht, ja meist erheblich unter dieser Temperatur liegt, ist für die strahlungspyrometrische, speziell die optische Temperaturmessung (mittels der Instrumente von Le Chatelier, Wanner, Féry, Holborn und Kurbaum usw.). keine obere Grenze gegeben. Vor allem ist aber die strahlungspyrometrische Methode jedem anderen thermometrischen Verfahren insofern weit überlegen, als sie keinen Kontakt zwischen Meßinstrument und Untersuchungsobjekt erfordert, also die Temperatur exterrestrischer oder sonst unzugänglicher Systeme zu ermitteln gestattet.

Die Temperaturstrahlung der Dämpfe und Gase, die von besonderer Bedeutung für die Meteorologie ist, hat wegen ihrer Beziehung zur Heiztechnik auch für den Chemiker einiges Interesse. Wir dürfen hier gleich mit einigen Worten der Emissionspektroskopie gedenken, wenn auch die charakteristischsten Spektralerscheinungen, die Banden- und Linienspektren, in den weitaus meisten Fällen nicht auf reine Temperaturstrahlung, sondern auf Chemi- oder Elektroluminescenz zurückzuführen sind. Den Wert der Emissionspektroskopie für die analytische Chemie brauche ich nicht besonders hervorzuheben; ich möchte an dieser Stelle nur betonen, daß die spektroskopischen Forschungsergebnisse wie keine anderen geeignet erscheinen, uns Aufschluß über den Bau des Atoms zu geben, und daß es von diesem Gesichtspunkte aus nützlich ist, den Studierenden mit den Gesetzmäßigkeiten in den Spektren, mit ihrem magnetischen Verhalten, mit dem prinzipiellen Unterschied zwischen Banden- und Linien-

¹⁾ Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu München am 20./5. 1910.

spektren vom Standpunkt der modernen Elektronik aus vertraut zu machen, zumal in jüngster Zeit auf dieser Basis durch die Studien von J. Stark auch eine erfolgreiche Interpretation des Wesens der Valenz in Angriff genommen worden ist.

Die Umwandlung strahlender Energie in Wärme, die thermische Absorption, bietet dem Chemiker zunächst reiches Interesse wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der qualitativen analytischen Methoden der Absorptionspektroskopie; ich erinnere nur an die Spektralanalyse des Blutes, an Formánek's System zur Ermittlung der organischen Farbstoffe u. a.; ferner wegen der bewundernswerten Genauigkeit der auf den Absorptionsgesetzen beruhenden quantitativen Verfahren, die wir vornehmlich Vierordt, H. und G. Krüß verdanken. Wie die Emissionsspektroskopie berufen erscheint, uns Einblick in den Bau des Atoms zu eröffnen, so ermöglicht uns die Erforschung der spektralen Absorptionsverhältnisse mehr denn alle anderen Wege ein tiefes Eindringen in die Konstitution, Konfiguration und innere Kinematik der Molekel; sie läßt uns Wirkungen von Nebenvalenzen erkennen und gestattet uns, Umlagerungen sowie gewisse chemische Reaktionen (Hydratation, Komplexbildung usw.) festzustellen; ich verweise auf Witt's Farbstofftheorie, auf v. Baeyer's Studien über Halochromie, auf Hantzsch's Hypothesen über Pantochromie und Chromotropie, auf Ballys Ansichten über die Isorrhopsis, auf Ostwalds Lehre von der additiven Färbung völlig dissoziierter Lösungen, auf Hantzsch's Theorien von der spektralen Unveränderlichkeit koordinativ gesättigter Komplexe, auf Jones' Nachweis von Hydraten usf. Aber wir stehen erst am Anfang der Erschließung dieses hochwichtigen Gebietes; für einen gedeihlichen Fortschritt ist es unbedingt erforderlich, nicht, wie es bisher vorwiegend geschehen ist, das schmale sichtbare Spektralintervall, sondern auch das ultraviolette und das ultrarote Gebiet eingehend zu untersuchen. Nachdem Hartley gezeigt hat, wie häufig selektive Absorption im Ultraviolet bei farblosen Körpern der aliphatischen und der aromatischen Reihe mit (meist) ungesättigten Atomgruppen ist, muß die Witt'sche Lehre von den Chromogenen, Chromophoren und Auxochromen eine Erweiterung erfahren, die gewiß für unsere Farbstoffchemie nicht ohne Bedeutung bleiben wird; und nachdem Coblenz gezeigt hat, daß gewisse gesättigte Komplexe, wie CH_3 , NH_2 , NO_2 und OH scharf begrenzte Absorption im Ultrarot geben, ist für die Konstitutionsbestimmungen ein neues, wichtiges, wenn auch nicht leicht zu handhabendes Hilfsmittel geschaffen, das, ebenso wie Drude's Verfahren, die OH-Gruppe an ihrem starken Absorptionsvermögen für elektrische Wellen zu erkennen, der organischen Chemie ergiebige Förderung verspricht.

Die Entstehung strahlender Energie aus chemischer Energie, die bei den Erscheinungen der Chemiluminescenz, wohl auch bei der Phosphorescenz und Fluorescenz sowie indirekt bei der Elektroluminescenz vorliegt, hat für den Chemiker ein gewisses Interesse, da die Ökonomie der Lichterzeugung aus chemischer

Energie meist unvergleichlich viel größer ist als bei reiner Temperaturstrahlung (Langley, Ebert u. a.); man sucht deshalb eifrig nach luminescenten, zur künstlichen Beleuchtung geeigneten Vorgängen (Edisons Calciumwolframatlampe, MacFarlan Moore's Vakuumlicht usw.). Für den Chemiker wichtig sind ferner die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Luminescenz oder Fluorescenz, für die sich allerdings durch die Untersuchungen von Stark und Ley über ultraviolette Fluorescenz weite Perspektiven eröffnet haben. Auch die bekannte Elektroluminescenz verdünnter Dämpfe, die Lichterregung an Dämpfen von gewöhnlichem Druck durch Teslaschwingungen (Kaufmann), die Kathodoluminescenz krystallisierter organischer Körper (Goldstein) werden für die Strukturchemie wertvolle Aufschlüsse liefern.

Ungleicher wesentlicher jedoch als das oben besprochene Gebiet erscheint für den Studierenden die Lehre von der Umwandlung strahlender Energie in chemische Energie, wie überhaupt die Beeinflussung chemischer Systeme und Vorgänge durch elektromagnetische Strahlen der verschiedenen Wellenlängen. Am wichtigsten sind die umkehrbaren photochemischen Prozesse, bei denen die strahlende Energie Arbeit gegen die chemischen Kräfte leistet, also in Form chemischer Energie aufgespeichert wird. Tiefere Einblicke in das Wesen dieser Vorgänge sind durch die Arbeiten Luthers angebahnt worden. Hierher gehören u. a. zwei hochbedeutende photochemische Prozesse: die Zersetzung der Silbersalze durch Licht, auf der die für Wissenschaft und Technik gleich wichtigen photographischen Verfahren beruhen, und der Assimulationsvorgang (Reduktion der Kohlensäure durch grüne Pflanzen unter Bildung von Stärke usw.), der einzige und allein imstande ist, den Energiebedarf des menschlichen und des tierischen Organismus zu decken und auch den Hauptteil aller in Maschinen usw. umzusetzenden Energie (im Brennholz und seinen Umwandlungsprodukten) aufspeichert. Auf diese bedeutsamen Tatsachen, auf den recht geringen Nutzungscoefficienten bei der Assimilation — etwa $1/150$ der auffallenden Sonnenstrahlung wird unter günstigsten Umständen nutzbar gemacht —, auf das hohe, ja höchste Problem der Chemie, diesen Koeffizienten zu vergrößern und neue Wege zur Akkumulierung der Sonnenenergie ausfindig zu machen, mit allem Nachdruck hinzuweisen, scheint mir die vornehmste Aufgabe des photochemischen Unterrichtes. Es dürfen aber auch diejenigen Vorgänge nicht außer acht gelassen werden, bei denen die Strahlung gewissermaßen nur katalytisch wirkt, wie bei der Bildung von Chlorwasserstoff aus den Komponenten. Derartige Vorgänge sind deshalb von besonderer Bedeutung, weil sie oft zu Umsetzungen führen, die sonst überhaupt nicht zu erreichen sind (vgl. die Arbeiten von Camician und Silber).

— Die Untersuchungen von Bodenstein, Luther, Trautz, Weigert, Byk, Coehn, Goldberg, Plotnikow u. a. haben ergeben, daß „Lichtreaktionen“ im allgemeinen den gleichen Charakter haben wie „Dunkelreaktionen“ bei hohen Temperaturen, daß ihr Temperaturkoeffizient sehr klein ist, sie sich also auch

noch bei sehr tiefen Temperaturen abspielen können; daß Mechanismus und Endprodukte bei Licht- und Dunkelreaktion verschieden sein können, daß beide ihre spezifischen Katalysatoren haben, photochemische Gleichgewichte also katalytisch verschoben, die Energieaufspeicherung demnach durch Katalysatoren vergrößert werden können. Alle diese Tatsachen lassen eine baldige Ära photochemischer Industrie voraussagen; für eine solche durch geeigneten photochemischen Unterricht den Boden vorzubereiten scheint mir eine hohe Pflicht.

[A. 115.]

Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1909.

Von L. GURWITSCH-St. Petersburg.

(Eingeg. d. 28/4. 1910.)

I. Erdöl.

Einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis der erdölbildenden Prozesse verdanken wir wiederum C. Engler. In Anlehnung an ältere Arbeiten von G. Kraemer¹⁾, F. Heusler²⁾ und insbesondere von O. Aschan³⁾, untersuchte Engler⁴⁾, in Gemeinschaft mit seinen Schülern, die Kondensation von Amylen und Hexylen sowohl unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid, wie auch durch einfache Erhitzung unter Druck. Bei der ersten Behandlungsweise entstanden hochsiedende, schmierölähnliche Stoffe und leichte Öle, welche bei der Destillation hauptsächlich Paraffinkohlenwasserstoffe ergaben; Naphthenen konnten direkt auf diese Weise nicht erhalten werden. Wohl aber bilden sie sich, neben Paraffinen und Schmierölen, bei der Druckerhitzung von Amylen oder Hexylen, wie auch bei der Druckerhitzung von Schmierölen. Da die Druckhitze die Bildung von Naphthenen begünstigt, hält es Engler für wahrscheinlich, daß die parafinischen Erdöle des pennsylvanischen Typus durch langsame Abbau, die naphthenreichen Erdöle des Bakutypus unter stärkerer Temperatursteigerung, also unter gewaltsameren Störungen, sich gebildet haben.

Einen neuen Beweis zugunsten des animalischen Ursprungs von Erdöl bringt A. Guiselin⁵⁾. Er unterwarf trockener Destillation bituminöse Schiefer aus Allier; da diese Schiefer reich an N und P sind und massenhafte Abdrücke von Fischen und Muscheln zeigen, kann ihr animalischer Ursprung als sicher angesehen werden. Nun wurden bei dieser Destillation Fraktionen erhalten, deren Dichtesiedekurven (nach vorangegangener Reinigung mit H_2SO_4) die größte Ähnlichkeit mit den Destillaten des pennsylvanischen Erdöls zeigten. Auch wurde in den Destillationsrückständen 2—5% Paraffin gefunden.

¹⁾ Berl. Berichte 36, 647; Chem.-Ztg. 54, 1907.
²⁾ Diese Z. 9, 288 u. 318 (1896).
³⁾ Liebigs Ann. 324, 1.
⁴⁾ Berl. Berichte 42, 4610 (1909); Chem.-Ztg. 1910, 52; Engler u. Routhala, Berl. Berichte 42, 4613 u. 4620 (1909).
⁵⁾ Rev. du pétrole 1909, 220.

Gegen die organische und zugunsten der Men-de-leje-schen Carbidtheorie will G. Becke⁶⁾ den Umstand verwerten, daß in der Nähe aller großen amerikanischen Ölfelder die Magnetnadel starke Abweichungen zeigt. Demgegenüber bemerkt B. Leinweber⁷⁾, daß solche Magnetstörungen schon durch große Eisenmassen der Bohrlochröhren erklärt werden können.

Eine der wichtigsten Stützen der organischen Erdölbildungstheorie — optische Aktivität — sucht Chardin⁸⁾ durch die Bemerkung zu erschüttern, daß das primäre „anorganische“ Erdöl gar nicht optisch aktiv zu sein brauchte, sondern erst auf seinen Wanderungen vegetabilische und animalische optisch aktive Stoffe in sich aufnehmen könnte. Wie man sieht, steht und fällt dieses Argument (welchem übrigens sich auch Rakusin angeschlossen hat) mit der Migrationshypothese des Erdöls; wenn man aber diese auch nicht zu schroff, wie es z. B. Höfer tat, ablehnt, so wird man sie doch wohl kaum auf alle oder auch nur auf die meisten optisch aktiven Erdölen beziehen können, so daß in den meisten Fällen Chardins Erklärung versagen wird.

In mehreren Publikationen berührt M. Rakusin⁹⁾ verschiedene Fragen der Erdölbildungstheorie. Der Wert seiner „mathematischen“ Behandlungsweise mancher dieser Fragen wurde bereits in unserem vorjährigen Berichte in Zweifel gezogen; die abfällige Kritik, welche die Rakusinschen „Grundgleichungen der physiko-chemischen Geologie der Erdöle“ seitens Ubelohde¹⁰⁾ erfahren haben, erscheint daher dem Berichterstatter in allen Punkten zutreffend. Es sind eben zum Teil ganz falsche, zum Teil überhaupt gar keine Gleichungen; was soll z. B. die „Färbungsgleichung“ $K = 1/n$ bedeuten, aus welcher die „große Mannigfaltigkeit der Erdöle in der Natur sich mathematisch (!) ableiten lassen“ soll? Die Auffindung von K — der Carbonisationskonstante der Erdöle — ist gewiß ein Verdienst von Rakusin; glaubt er aber wirklich, daß es genug ist, derselben Größe K einen anderen Ausdruck $1/n$ zu geben und beide Ausdrücke mit dem Gleichheitszeichen zu verbinden, um eine neue mathematische Gleichung zu erhalten? Auch scheint Rakusin die Bedeutung der optischen Konstanten der Erdöle etwas zu übertreiben; sie sind gewiß sehr interessant und wichtig, es gibt aber noch andere, ebenso wichtige, sowohl physikalische wie chemische Charakteristika der Erdöle; die Erforschung der optischen Eigenschaften mag speziell für Rakusin eine besonders reizende Aufgabe sein; sie zu einer grundlegenden „neuen Wissenschaft“ zu stempeln, liegt kaum genug objektiver Grund vor. Als ein schlagendes Beispiel für die Bedeutung der Carbonisationskonstante führt Rakusin seine Untersuchung von 47 Bibi-Eibater Rohölen an, wo den größeren Tiefen stets

⁶⁾ Bil. 401 U. S. Geol. Survey, ref. nach Chem.-Ztg. 1909, 1277.

⁷⁾ Petroleum 5, 321.

⁸⁾ J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 2, 284 (1909).

⁹⁾ Berl. Berichte 42, 1211, 1940 (1909); Petroleum 5, 81, 309; diese Z. 22, 1373, 1852 (1909).

¹⁰⁾ Petroleum 4, 1394; 5, 207; Berl. Berichte 42, 3242 (1909).