

Fortschritte der Photochemie.

Von Dr. W. MEIDINGER, Berlin.

(Eingeg. 29./7. 1925.)

Die Photochemie hat in den letzten zehn Jahren sehr bedeutende Fortschritte gemacht. Man kann sogar sagen, daß sich erst in dieser letzten Zeit die Photochemie zu einem bedeutenden Zweig der Chemie entwickelt hat. Denn eigentliche photochemische Arbeiten, die wir definieren können als Untersuchungen, in denen der chemische Umsatz in einem System in Funktion von der absorbierten Lichtmenge festgestellt wird, sind erst in neuerer Zeit ausgeführt worden. Vorher hatte man sich teils darauf beschränkt, rein qualitativ zu beobachten, ob überhaupt eine chemische Wirkung des Lichtes eintritt, oder aber man hatte sich mit der Kinetik¹⁾ photochemischer Reaktionen beschäftigt.

Der Aufschwung der Photochemie steht ganz allgemein mit der Entwicklung der Quantentheorie und speziell mit der Aufstellung des aus der Quantentheorie hervorgegangenen Einsteinschen Äquivalentgesetzes in engstem Zusammenhang. Das Einsteinsche Gesetz hat für die Photochemie die gleiche Bedeutung wie das Faradaysche für die Elektrochemie. Dieser Vergleich ist nicht nur äußerlich zu verstehen, auch in ihren grundlegenden neuen Gesichtspunkten gleichen sich die beiden Gesetze weitgehend: Sie führen beide von der makroskopischen Beobachtung zur mikroskopischen, zur Betrachtung des atomistisch-molekularen Elementarvorganges. Dieses konnte hier in der Photochemie gleich wie bei der Elektrizität nach der Erkenntnis des elektrischen Elementarquantums erst nach Einführung des Begriffes der Lichtquanten, also nach Aufstellung der Quantentheorie erfolgen.

Diese Lichtquanten sind nach Einstein einzelne diskrete Energiegebilde, deren Energiegröße proportional der Schwingungszahl ν des emittierten Lichtes ist ($h\nu$), wobei die Proportionalitätskonstante h eine universelle Naturkonstante ist, die sich aus dem Planckschen Strahlungsgesetz ergibt.

Das Quantenäquivalentgesetz — wie im folgenden die Bezeichnung lauten soll — sagt nun aus, daß ein absorbiertes Quant ein Molekül zur Reaktion anregt, analog wie ein elektrisches Elementarquantum ein einwertiges Ion als neutrales Atom zur Abscheidung bringt.

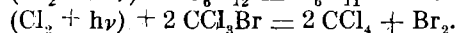
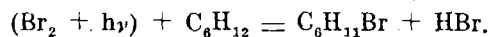
Die experimentellen Arbeiten zur Prüfung oder Bestätigung dieses bereits 1912 von Einstein²⁾ aufgestellten Gesetzes sind es nun, welche die Photochemie der letzten zehn Jahre vornehmlich beschäftigten. Um über die Resultate und Erkenntnisse, die sich aus diesen Arbeiten ergeben haben, einen Überblick zu erhalten, sollen einige gut erforschte Reaktionen, welche typische Fälle darstellen, im folgenden besprochen werden.

Fassen wir zunächst einige Umsetzungen ins Auge, die glatt nach dem Einsteinschen Gesetz verlaufen, so finden wir darunter als einfachsten Fall die wohl einzige in einem technischen Prozeß Verwendung findende

photochemische Reaktion in der Einwirkung des Lichtes auf die photographische Platte, d. h. auf das Bromsilber. Die umfangreichen Arbeiten von Eggert und Noddack³⁾ haben gezeigt, daß der Vorgang, der in der Aufspaltung des Bromsilbers in Brom und Silber besteht, dem Äquivalentgesetz gehorcht, und zwar für alle drei untersuchten Wellenlängen $\lambda = 436 \mu\mu$, $\lambda = 405 \mu\mu$ und $\lambda = 365 \mu\mu$.

Es wird hier also pro absorbiertes Quant $h\nu$ ein Bromsilbermolekül aufgespalten in Brom und Silber. (Dies gilt wohlgemerkt für das unentwickelte Bromsilber.) Für die prinzipielle Gültigkeit des Äquivalentgesetzes ist von Bedeutung, daß für alle drei zur Untersuchung verwendeten Wellenlängen immer die gleiche Ausbeute von einem Molekül pro Quant erzielt wurde. Denn eine typische Konsequenz des Äquivalentgesetzes ist die Unabhängigkeit des chemischen Umsatzes von der Größe der absorbierten Quanten, oder anders ausgedrückt: Obwohl ein Quant kürzerer Wellenlänge (d. h. höheren ν) mehr Energie besitzt als ein solches kleinerer Wellenlänge, sollen nach dem Gesetz doch beide die gleiche Wirkung haben und ein Molekül umsetzen oder anregen.

Zwei weitere Fälle, die dem Äquivalentgesetz unterworfen sind, enthalten die Arbeiten von L. Pusch⁴⁾ und W. Noddack⁵⁾ einerseits und von W. Noddack⁶⁾ und H. Grüss⁷⁾ andererseits. In diesen sind die Einwirkungen von Brom auf Hexahydrobenzol und von Chlor auf Trichlorbrommethan im Licht untersucht:



Die erste Reaktion verläuft in gasförmiger, die zweite in flüssiger Phase. Es ist wichtig hervorzuheben, daß die zweite Reaktion bei verschiedenen Konzentrationen des Trichlorbrommethan unter Anwendung von Verdünnungsmitteln beobachtet wurde. Die indifferenten Verdünnungsmittel waren Tetrachlorkohlenstoff und Siliciumtetrachlorid. In jedem Fall ist das Äquivalentgesetz erfüllt, indem ein Molekül Chlor oder Brom pro absorbiertes $h\nu$ angeregt wird. In dieser Unabhängigkeit der Ausbeute von der Konzentration zeigt sich wiederum eine grundlegende Konsequenz des Äquivalentgesetzes erfüllt. Denn dieses sagt aus, daß allein die Zahl absorbierten Quanten für den photochemischen Umsatz bestimmend ist.

Waren die bisher besprochenen Beispiele in bezug auf das Äquivalentgesetz auf den ersten Blick zu übersehen, so finden wir unter den klassischen Arbeiten der neueren Photochemie, den Arbeiten von E. Warburg, kompliziertere Fälle, bei denen uns die alleinige Anwendung des Äquivalentgesetzes zu ihrer Erklärung im Stich läßt. Wir betrachten hier nur einige von den von Warburg bearbeiteten Reaktionen.

Zunächst mögen die Photolyse des Brom-⁸⁾ und Jodwasserstoffs⁹⁾ erörtert werden. Warburg fand in

³⁾ J. Eggert u. W. Noddack, Z. f. Phys. 20/5, 299 [1923] und Z. f. Phys. 31/12, 922 [1925].

⁴⁾ L. Pusch, Z. Elektroch. 24, 337 [1918].

⁵⁾ W. Noddack, Z. Elektroch. 27, 359 [1921].

⁶⁾ W. Noddack, loc. cit.

⁷⁾ H. Grüss, Z. Elektroch. 29, 144 [1923].

⁸⁾ E. Warburg, Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1916, S. 314.

⁹⁾ E. Warburg, Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1918, S. 300.

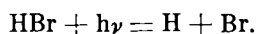
¹⁾ Vgl. die Zusammenfassung „Chemische Kinetik“ von M. Bodenstein, Ergebnisse d. exakt. Naturwissenschaften Bd. I (Springer, Berlin).

²⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 37, 832 [1912].

allen Fällen, daß einem absorbierten Quant zwei umgesetzte Moleküle HJ oder HBr entsprechen.

Bei näherer Betrachtung der vorliegenden Verhältnisse werden wir sehen, daß dieses Versuchsergebnis gut begründet werden kann.

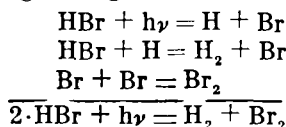
Es spricht zunächst nichts dagegen, z. B. für die Photolyse des Bromwasserstoffs entsprechend dem Äquivalentgesetz primär die Aufspaltung eines Moleküls pro Quant anzunehmen:



Nun sieht man jedoch, daß reaktionsfähige Gebilde wie Wasserstoff- und Bromatome nicht als solche bestehen bleiben werden, sofern ihnen die Möglichkeit einer Reaktion mit anderen Molekülen gegeben ist. Für solche Folgereaktionen bestehen hier die Möglichkeiten:

1. $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$
2. $\text{Br} + \text{Br} = \text{Br}_2$
3. $\text{H} + \text{Br} = \text{HBr}$
4. $\text{H} + \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}$
5. $\text{Br} + \text{HBr} = \text{H} + \text{Br}_2$
6. $\text{H} + \text{Br}_2 = \text{HBr} + \text{Br}$
7. $\text{H}_2 + \text{Br} = \text{HBr} + \text{H}.$

Von diesen Folgereaktionen sind 1, 2 und 3 äußerst selten, da die Konzentration der H- und Br-Atome sehr klein, die Wahrscheinlichkeit ihres Zusammentreffens also sehr gering ist. 5 und 7 sind stark endotherme Reaktionen, deren Reaktionsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur 0 ist. 4 und 6 sind möglich. Doch wird 6 gegen 4, solange nicht bedeutende Mengen Brommoleküle vorhanden sind, verschwindend klein bleiben. Es bleibt also nur 4 übrig, und die Bromatome können sich nur mit anderen zu Brommolekülen vereinigen, so daß trotz der geringen Konzentration an Bromatomen der Vorgang 2 einige Bedeutung erlangen wird. Wir haben also:

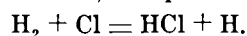


Für ein Quantum $h\nu$ müssen also dadurch, daß die entstehenden Reaktionsprodukte nicht stabil sind — wie das zufällig in den ersten Beispielen der Fall war — zwei Moleküle Bromwasserstoff und ebenso Jodwasserstoff zerfallen, wie es tatsächlich von Warburg gefunden wurde. Die Unabhängigkeit des Umsatzes von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes, die Warburg feststellen konnte, zeigt, daß wieder die oben bereits erwähnte Konsequenz des Äquivalentgesetzes erfüllt ist und hierdurch wiederum gewissermaßen, daß überhaupt das Gesetz primär Gültigkeit hat.

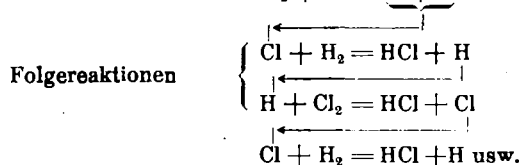
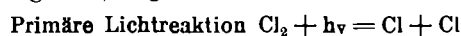
Die beiden eben besprochenen Reaktionen sind, wie man sieht, zwei typische, gut geklärte Beispiele für die Verschleierung des Äquivalentgesetzes durch Folgereaktionen. Wie auch schon oben angedeutet, ist es eigentlich als ein Zufall zu betrachten, wenn die primär durch die Lichtreaktion erzeugten Reaktionsprodukte stabil sind und nicht durch Folgereaktionen die Gültigkeit des Äquivalentgesetzes augenscheinlich in Zweifel stellen. In der Regel wird man also bei einem photochemischen Prozeß auf kompliziertere Verhältnisse stoßen, als sich nach dem Äquivalentgesetz vermuten läßt. Durch näheres Studium, vor allem durch kombinierte Anwendung des Gesetzes und der Thermodynamik wird sich jedoch meistens eine Erklärung geben lassen, die primär die Gültigkeit des Quantengesetzes zuläßt, wie es in den beiden besprochenen Beispielen der Fall war.

Völlig in dem eben angedeuteten Sinne, daß durch unerwartet vergrößerte Endausbeute das Quantengesetz nicht erfüllt zu sein scheint, fällt eine andere Reaktion — die bekannte Vereinigung von Wasserstoff und Chlor im Licht — aus dem Rahmen des Äquivalentgesetzes heraus. Aber auch hier ist es schon weitgehend gelungen, den Reaktionsmechanismus in der Weise zu erklären, daß wieder primär das Licht entsprechend dem Äquivalentgesetz wirkt, und der ganze übrige Vorgang eine Folge-reaktion der instabilen primär entstehenden reaktionsfähigen Produkte in Form einer Kettenreaktion ist.

Die ursprüngliche Aufstellung der Hypothese zur Erklärung der Chlorknallgasreaktion stammt von Nernst¹⁰⁾. Nach seiner Annahme wird zunächst das Chlormolekül in Atome zerlegt und zwar pro $h\nu$ 1 Chlormolekül. Die Chloratome reagieren mit dem molekularen Wasserstoff, wodurch sehr reaktionsfähige Wasserstoffatome geschaffen werden, entsprechend der Gleichung:



Diese reagieren wiederum mit Chlormolekülen: $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$. Jetzt ist aber der ursprünglich durch das Licht hervorgerufene Zustand wieder hergestellt, indem freie Cl-Atome vorhanden sind und das Spiel kann von neuem beginnen, bis alles Chlor oder Wasserstoff zu Chlorwasserstoff umgesetzt ist, wie es beim Versuch eintritt. Das Schema der Reaktion ist also, noch einmal zusammengefaßt, folgendes:



Neuerdings ist diese Hypothese experimentell durch Versuche von Weigert und Kellermann¹¹⁾ gestützt worden. Diese Autoren fanden mit einer besonderen Versuchsmethode, der sogenannten Schlierenmethode, die von der Nernstschen Hypothese geforderte photochemische Nachwirkung, indem sie feststellten, daß auch nach der sehr kurzen Belichtung noch Reaktionen in dem Chlorknallgassystem stattfinden.

Wenden wir uns noch einmal der Frage zu, welche Bedeutung die Wellenlänge des jeweils absorbierten Lichtes, d. h. die Größe des Quants $h\nu$ nach dem Quantenäquivalentgesetz für die photochemische Ausbeute haben kann. Wenn wir bedenken, daß nicht immer die Energie eines Quants in thermochemischem Sinne ausreichen braucht, um das Molekül zu spalten oder um die Reaktion herbeizuführen, so erkennt man, daß wir uns in den oben erwähnten Beispielen offenbar immer in Gebieten von Wellenlängen befanden, deren Quanten ausreichten, d. h. energiereicher waren als es die thermochemischen Bedingungen zur Herbeiführung der Reaktion erforderten. Es wäre nun interessant, zu sehen, wie sich die Ausbeute verändert, wenn ein System Licht absorbiert, dessen Energiequanten energieärmer als die Wärmetönung des Prozesses sind. Nach dem Gesetz könnte man erwarten, daß die Ausbeute Null ist. Die von Warburg¹²⁾ untersuchte Ozonisierung des Sauerstoffs ist eine solche Reaktion, bei der im Bereich der Wellen-

¹⁰⁾ W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 133 ff.

¹¹⁾ Weigert u. Kellermann, Z. Elektroch. 28, 456 [1922].

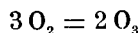
¹²⁾ E. Warburg, Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1922, S. 216 ff.

längen des zur Untersuchung verwendeten absorbierten Lichtes Quanten vorkommen, die sowohl kleiner als auch größer als die Wärmetönung des Prozesses sind.

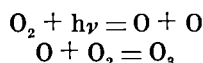
Warburg hat die Reaktion außerdem noch bei verschiedenen Drucken untersucht. Die Abhängigkeit vom Druck, die er fand, widerspricht dem Äquivalentgesetz. Man kann wohl sagen, daß der Fall in dieser Beziehung noch nicht genügend geklärt ist, um hierfür eine einigermaßen begründete Erklärung geben zu können.

Weit mehr von Interesse ist hier für uns das Ergebnis für die Ausbeuten bei den verschiedenen Wellenlängen ($\lambda = 207 \mu\mu$ und $253 \mu\mu$).

Nimmt man an, daß bei dem Vorgang



zunächst 1 Molekül O_2 in Sauerstoff-Atome zerlegt wird und jedes Sauerstoffatom mit einem Molekül O_2 zu O_3 zusammentritt, so entsprechen 2 Moleküle O_3 einem Elementarvorgang



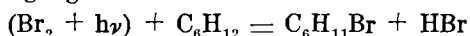
oder $1 h\nu \approx 2 \text{ Mol } O_3$. Nun erfordert die Aufspaltung $O_2 = O + O$ 136,0 k. cal. pro Mol. Es entsprechen aber $10^{23} h\nu$ von $\lambda = 207 \mu\mu$ 137,2 k. cal. und von $\lambda = 253 \mu\mu$ 112,3 k. cal. Man sollte also nach dem Quantengesetz erwarten, daß Quanten mit $\lambda = 253 \mu\mu$ keine Umsetzung mehr hervorrufen oder mit anderen Worten, daß die Ausbeute beim Arbeiten mit den beiden Wellenlängen von 1 auf Null springt. Das Resultat der Warburgschen Arbeit zeigt jedoch, daß, wenn auch ein ziemlich rapider Abfall, so doch der Sprung in der Ausbeute nicht eintritt.

Man braucht in diesem Ergebnis nicht ein absolutes Versagen des Quantengesetzes zu erblicken. Eine Erklärung ergibt sich zwanglos, wenn man bedenkt, daß wir uns hier bei der Betrachtung molekularer Einzelvorgänge befinden, und somit nicht mehr mit dem statistischen Energiemittelwert der Moleküle rechnen dürfen. Es wird also nicht für alle Moleküle ein $h\nu$ oder ein Quant mit einem bestimmten ν das Minimum der Aktivierungsenergie darstellen, vielmehr wird dieses Minimum auch nur einem Mittelwert entsprechen. Die Moleküle mit höherer Eigenenergie als der Mittelwert aller Moleküle beträgt, werden also auch noch durch Quanten, deren Energieinhalt kleiner ist als die Dissoziationsenergie, gespalten werden.

In der folgenden Tabelle sind noch einmal die Resultate und Erkenntnisse, die wir an Hand der besprochenen Beispiele gewonnen haben, zusammengefaßt worden.

Nachdem die einzelnen Erscheinungsformen des Quantengesetzes besprochen sind, erscheint es notwendig, die Vorstellungen über den Mechanismus der Primärvorgänge zu diskutieren.

Zunächst ist auf eine diesbezügliche Schwierigkeit noch nicht hingewiesen. Betrachten wir z. B. den primären Vorgang der oben erwähnten Lichtreaktion



so führen zwei Vorstellungen, deren jede ihre gewisse Berechtigung hat, zum Ziel.

Man kann einmal annehmen, daß das Brommolekül als solches absorbiert, und die Reaktion herbeiführt. Unter einer solchen Aktivierung (Bohrscher Zustand) eines Moleküls verstehen wir den Sprung eines Valenzelektrons des Moleküls auf die nächst höhere Quantenbahn unter Absorption eines $h\nu$. Dieses energiereichere Molekül ist dann reaktionsfähiger als das gewöhnliche Molekül. Der energiereichere Zustand kann eine gewisse

Untersuchte Reaktion	absorb. λ	Versuchsbedingungen	Anzahl ungesetzte Moleküle pro absorb. $h\nu$	Bemerkungen
1. $AgBr + h\nu = Ag + Br$	436 405 305	feste Phase	1,0 1,0 1,0	Das Quanten-äquivalentgesetz gilt in fester, flüssiger u. gasförmiger Phase.
2. $(Br_2 + h\nu) + C_6H_{12} = C_6H_{11}Br + HBr$	470	gasförm. Phase	1,0	
3. $(Cl_2 + h\nu) + 2 \cdot CCl_3Br = 2 CCl_4 + Br_2$	420	flüssige Phase	1,0	
4. $2 HBr + h\nu = H_2 + Br_2$	i. Mittel			Primäre Gültigkeit des Äquivalentgesetzes · Folgereaktionen.
5. $2 HJ + h\nu = H_2 + J_2$	207 253 282	gasförm. Phase	2,0 2,0	
6. $H_2 + (Cl_2 + h\nu) = 2 HCl$	—	gasförm. Phase	$< 10^6$	
7. $3 \cdot O_2 + h\nu = 2 O_3$	207 253 207 253	ges. Druck 125 kg/cm ² ges. Druck 300 kg/cm ²	0,96 0,55 0,78 0,29	Kettenreaktion. Wirkung von absorb. Quanten, deren Energie teils größer, teils kleiner ist, als der thermochem. Dissoziationswärme des absorbierenden, gespaltenen Moleküls entspricht.

Zeit bestehen. Trifft das Molekül in dieser Zeitspanne mit einem andern zusammen, so fällt das Elektron wieder von der höheren auf die niedrigere Quantenbahn zurück unter Abgabe von Wärme.

Andererseits aber erlaubt auch die einfache Vorstellung, daß das Bromatom primär unter Absorption eines $h\nu$ in die Atome aufgespalten wird, eine Erklärung des Vorganges. Daß die Atome im Gegensatz zu den Molekülen viel reaktionsfähigere Gebilde sind, ist ganz im Sinne der Chemie.

Wenden wir diese Vorstellung auf unsere besprochenen Beispiele an, so sehen wir, daß es für die erste Vorstellung schwierig ist, solche Erscheinungen wie bei der Chlorknallgasreaktion zu erklären, während sich dabei die zweite, die der freien Atome sehr bewährt. Auch das wichtige Ergebnis der Abklingung der photochemischen Ausbeute für den Fall $3 O_2 = 2 O_3$ ist im Sinne unserer Erklärung leichter und zwangloser mit der zweiten Annahme zu deuten. Diese Tatsachen sprechen daher sehr zugunsten der Annahme der freien Atome als primäre Wirkung der Quantenabsorption, wenn auch das letzte Wort hierüber noch nicht gesprochen sein dürfte.

Es bleibt nun noch eine Klasse von photochemischen Reaktionen, die an sich sehr interessant und ebenfalls unter dem Gesichtspunkt des Quantengesetzes in letzter Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen sind.

Der von Warburg¹³⁾ untersuchte Ozonzerfall im ultravioletten Licht verläuft nach dem Einsteinschen Gesetz ($2 O_3 + h\nu = 3 O_2$). Fügt man zu dem Ozon Chlor oder Brom hinzu und bestrahlt mit Licht, das nur vom Chlor oder Brom und nicht vom Ozon absorbiert wird, so findet ebenfalls ein Umsatz statt, obwohl das Chlor oder Brom an der eigentlichen Reaktion $2 O_3 = 3 O_2$ überhaupt nicht teilnimmt. Man spricht in einem solchen Fall von einer „Sensibilisation“ der Reaktion. Während

¹³⁾ E. Warburg, Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1913, S. 644 ff.

nun aber die genannte Reaktion — wie oben gesagt — ohne Sensibilisator und auch die mit Chlor sensibilisierte pro Quant drei Atome Sauerstoff liefert, überschreitet die Ausbeute der mit Brom sensibilisierten Reaktion das Quantengesetz, wie B o n n h ö f f e r ¹⁴⁾ zeigen konnte, um den Faktor 30. Dieser Fall eines durch Sensibilisation erhöhten Umsatzes steht nicht vereinzelt da. Es gehören hierher die von B o r i n s k i ¹⁵⁾ bearbeitete Sensibilisation der Maleinesterumlagerung und die von E g g e r t und B o o k ¹⁶⁾ erforschte Photochlorierung des Toluols. Ein sehr schönes Beispiel für eine sensibilisierte Reaktion, die dem Quantenäquivalentgesetz gehorcht, bietet noch die Oxydation des Trichlorbrommethans zu Phosgen, die von H. G r ü s s ¹⁷⁾ untersucht worden ist.

Aus allen diesen Arbeiten geht deutlich hervor, daß eine Übertragung der absorbierten Energie von dem absorbierenden Molekül auf ein anderes, welches nunmehr reaktionsfähig wird, möglich ist. Das ursprünglich absorbierende Molekül ist an der eigentlichen Reaktion also überhaupt nicht mehr beteiligt. Nähere Vorstellungen, wie diese Energieübertragung vor sich geht und wie die in vielen Fällen beobachtete erhöhte Ausbeute resultiert, läßt das bisher vorliegende Versuchsmaterial nicht zu.

Schließlich soll noch der in allerneuester Zeit unter dem Gesichtspunkt der Quantenvorstellung begonnenen Untersuchungen der zu den oben behandelten Reaktionen inversen Vorgänge Erwähnung getan werden. Es handelt sich um Chemolumineszenzerscheinungen, bei denen unter Verlauf einer chemischen Reaktion Licht ausgesandt wird. An erster Stelle ist da die Arbeit von H a b e r und Z i s c h ¹⁸⁾ zu nennen. Diese Autoren betrachten Reaktionen der Halogene mit Natriumdampf in einem Temperaturgebiet, wo ein schwarzer Körper noch keine dem Auge sichtbare Strahlung aussenden würde. Die bei den Vorgängen auftretende Flamme strahlt die D-Linie in meßbarer Stärke aus. Aus den Messungen können die Verfasser zunächst überschlagen, daß nur sehr viel weniger Quanten ausgesandt werden als der Zahl stattfindender Elementarprozesse entspricht. Weiterhin ist wesentlich, daß die D-Linie ausgestrahlt wird, denn diese kann nur vom chemisch unbeeinflussten Natriumatom herrühren. Diese Tatsache führt die Verfasser zur Annahme von Additionskörpern NaX. Diese Zwischenprodukte können entweder ihre verfügbare Energie in einem Quantensprung als Licht oder aber als Wärme bei Zusammenstoßen mit anderen Molekülen abgeben. Der letzte Fall kommt sehr viel häufiger vor als der erste.

Die bedeutsamen Arbeiten von Z o c h e r und K a u t s k y ¹⁹⁾ über Chemolumineszenzerscheinungen an Siliciumverbindungen haben neben einer Fülle anderer qualitativer Resultate zum Ergebnis, daß in allen Fällen wahrscheinlich nicht reagierende Moleküle der betreffenden Siliciumverbindung die Strahler sind, und daß also Energieübertragungen von Molekül zu Molekül eine große Rolle spielen.

Wir haben im vorstehenden versucht, einen kurzen Überblick über die neueren Ergebnisse auf dem Gebiete

der Photochemie zu erhalten. Dabei hat sich das Quantenäquivalentgesetz als ein guter Führer durch die Fülle der neuen Erscheinungen und Resultate erwiesen, wenn wir auch sahen, daß nur in besonderen Fällen die vom Gesetz geforderten Beziehungen zwischen der Anzahl absorbierter Quanten und endgültig umgesetzter Moleküle erfüllt war. Dies kann nur dann eintreten, wenn zufällig die primär durch das absorbierte Quant entstandenen Reaktionsprodukte stabile Körper sind oder wenn den entstehenden reaktionsfähigen Körpern durch die Versuchsanordnung die Möglichkeit einer weiteren Reaktion mit den Ausgangsprodukten genommen wird. Solche Verhältnisse sind jedoch nur in seltenen Fällen anzutreffen. Daher darf es nicht verwundern, daß in den meisten Fällen das Endresultat einer photochemischen Reaktion ein anderes ist, als das vom Äquivalentgesetz geforderte. Man hat aus dieser Einschränkung, die sich so für das Quantengesetz ergibt, die Berechtigung für eine Bezeichnung „Quantenäquivalentgesetz“ in Frage gestellt. In dieser Beziehung ist sowohl als kritische als auch als zusammenfassende Arbeit die Veröffentlichung von N e r n s t und N o d d a c k ²⁰⁾ zu nennen. Die Fortschritte der Photographie sind im Vorstehenden noch nicht behandelt. Sie sollen in einem speziellen Referat zusammengefaßt werden.

[A. 122.]

Anwendung staubförmiger Mittel im Pflanzenschutz.

Von Dr. E. RIEHM, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 8. 8. 1925.)

In Deutschland pflegt man die Mittel zur Bekämpfung schädlicher Insekten oder parasitischer Pilze meist in wässrigen Lösungen oder Suspensionen anzuwenden; man denke nur an die Anwendung der Kupferkalkbrühe im Wein- und Obstbau, an die arsenhaltigen Spritzbrühen gegen Insekten mit beißenden Mundwerkzeugen, an die Lösungen, die zur Saatgutbeize verwendet werden usw. Nur im Weinbau ist man schon seit Jahrzehnten daran gewöhnt, ein staubförmiges Mittel trocken zur Anwendung zu bringen, das Schwefelpulver, das mit Hilfe von auf dem Rücken getragenen Verstäubern zur Bekämpfung des echten Mehltaus auf die Reben gebracht wird. In den letzten Jahren hat man auch angefangen, staubförmige Calciumarsenatpräparate gegen die Traubenwickler mit Erfolg anzuwenden. Andere staubförmige Pflanzenschutzmittel sind bei uns bisher noch nicht in weiterem Umfange eingeführt, während man in Amerika auch staubförmige Kupfermittel gegen verschiedene Pilze und staubförmige Beizen zur Behandlung des Saatgetreides anwendet. Allerdings hat es auch in Amerika langer Arbeit bedurft, um die Stäubmittel und Trockenbeizen einzuführen, und noch jetzt spielt das Thema „spraying versus dusting“ eine große Rolle in der amerikanischen Pflanzenschutzliteratur.

Die Frage der Trockenbeize habe ich in dieser Zeitschrift schon früher kurz behandelt¹⁾ und damals den Standpunkt vertreten, daß die Naßbeizen eine sicherere Wirkung versprechen als die Trockenbeizen, besonders wenn man solche Präparate verwendet, die nicht nur die Sporenkeimung hemmen, sondern die Sporen wirklich abtöten. Die ungleichmäßigen Ergebnisse der amerikanischen Versuchsstationen und eigene Versuche, die recht widersprechende Ergebnisse hatten, führten mich

²⁰⁾ W. Nernst u. W. Noddack, Ber. d. Preuß. Akad. der Wiss. 1923, S. 110 ff.

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 5 [1925].

¹⁴⁾ K. F. Bonnhöffer, Z. Phys. 13, 94 [1923].

¹⁵⁾ Eggert, Physikal. Ztschr. 25, 19–21 [1921] (nach Versuchen von Borinski).

¹⁶⁾ G. Boek u. I. Eggert, Z. Elektroch. 29, 21./22. J. [1923].

¹⁷⁾ H. Grüss, Art. Cit.

¹⁸⁾ Haber u. Zisch, Z. Phys. 9, 302 [1922].

¹⁹⁾ Zocher u. Kautzky, Z. Phys. 9, 267 [1922]. — Naturwissenschaften 11, 194–199 [1923]. — Kautzky u. Zocher, Z. Elektroch. 29, 308 [1923]. — Kautzky u. Thiele, Z. anorg. u. allg. Ch. 144, 197 [1925].