

## Die wissenschaftlichen Grundlagen der Photochemie.

Von Prof. MAX BODENSTEIN, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Photochemie und Photographie auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. am 12. Juni 1930 zu Frankfurt a. M.

(Eingeg. 5. Juli 1930.)

Wir betrachten zwei photochemische Vorgänge, zunächst den technisch wichtigsten, die Entstehung des latenten Bildes in der photographischen Platte. Wir wollen dabei nicht untersuchen, auf welchem Wege das Bild zustande kommt, sondern nur feststellen, daß die in der Gelatine eingebetteten Bromsilberkriställchen durch die Belichtung so verändert werden, daß sie nachher im Entwickler leicht zu metallischem Silber reduziert werden.

Diesem Vorgang sei ein zweiter gegenübergestellt, der noch viel bedeutungsvoller ist als jener, der die Grundlage unserer Existenz bildet: das Wachstum der Pflanzen. Nur unter dem Einfluß des Sonnenlichtes wachsen die Pflanzen, bauen sie ihre Substanz auf, indem sie — sprechen wir nur von den Hauptprozessen — Kohlendioxyd und Wasser verbrauchen und daraus Sauerstoff und Kohlehydrate, Zucker, Stärke, Cellulose erzeugen. Lesen wir die chemische Gleichung dieses Vorgangs



von rechts nach links, ergibt sich sofort, daß sie einen leicht realisierbaren freiwilligen Vorgang darstellt; Kohlehydrate können, wie alle organischen Stoffe, leicht unter Energieentwicklung zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt werden. Das bedeutet aber, daß der umgekehrte Vorgang, von links nach rechts in den Pflanzen sich vollziehend, einer Energiezufuhr von außen bedarf, eben der, die durch Absorption des Sonnenlichts in den grünen Blättern geleistet wird.

Wie liegen die Energieverhältnisse bei der photographischen Platte? Lassen wir eine solche lange im Dunkeln liegen und geben sie dann in den Entwickler, so schleiert sie. Das Bromsilber ist verändert worden wie durch eine schwache allgemeine Belichtung; der Vorgang, der im Licht sich schnell vollzieht, hat auch im Dunkeln sehr langsam stattgefunden, das Licht hat einen an sich langsam verlaufenden — d. h. Energie liefernden — Vorgang beschleunigt. Es hat also ähnlich gewirkt wie ein Katalysator, und so hat man diese Klasse photochemischer Prozesse „katalytische“ genannt, nicht ganz glücklich, wie wir gleich sehen werden. Ihr gehört die Mehrzahl der beobachteten photochemischen Vorgänge an, die Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff oder mit Kohlenoxyd, die Chlorierung und Bromierung zahlreicher organischer Stoffe, die Oxydation wässerigen Jodwasserstoffs, die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon und viele andere Reaktionen.

Im Gegensatz zu ihnen bezeichnet man die dem Pflanzenwachstum analogen Vorgänge als „arbeitsspeichernde photochemische Prozesse“. Sie vollziehen sich meist nur im ultravioletten Licht, wie die Zersetzung von HCl, HBr, HJ, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, die Bildung von Ozon aus Sauerstoff und andere. Von solchen, die im Sichtbaren eintreten, ist die Polymerisation von An-

thracen zu Dianthracen zu nennen, auch, an der Grenze von Violett und Ultraviolett, die Zersetzung von NO<sub>2</sub> in NO und O<sub>2</sub>.

Der Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen scheint grundlegender Art; aber er ist in Wirklichkeit gar nicht so groß. Schon 1818 hat Grothus beobachtet, und wenig später ist Draper zum gleichen Ergebnis gelangt, daß nur solches Licht chemischer Wirkung fähig ist, welches absorbiert wird, d. h., daß in allen Fällen zunächst Energie aufgenommen wird, und das gilt für „katalytische“ wie für „arbeitsspeichernde“ Prozesse. Bei beiden ist die Wirkung des Lichtes die, daß sie zunächst die Ausgangsstoffe von ihrem normalen Energieniveau, A in der beifolgenden Skizze, zu

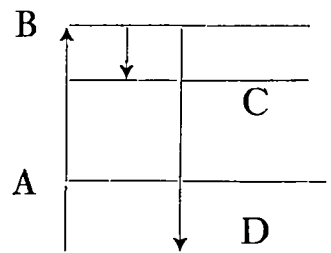


Abb. 1.

einem höhern B hebt. Von diesem sinken sie dann ab entweder zu einem Niveau C, das höher liegt als A, oder zu einem tieferen D. Im ersten Fall stellt das Ergebnis AC einen Energiehub dar, es ist Arbeit gespeichert worden, im zweiten bedeutet AD einen Fall der Energie, eine Abgabe derselben in einem Vorgang, der durch das Licht nur beschleunigt wurde.

Ein ausgezeichnetes Beispiel für diese Verhältnisse können wir einer Untersuchung von Emil Warburg (1) über den photochemischen Zerfall von Ammoniak entnehmen. Warburg zersetzte Ammoniak durch ultraviolettes Licht unter sorgfältiger Messung der absorbierten Energie und der umgesetzten Menge. Nun ist Ammoniak bekanntlich nicht allzu stabil, das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur liegt so, daß neben etwa 98% NH<sub>3</sub> schon 2% (N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>) im Gleichgewicht vorhanden sind. Zersetzen wir also reines Ammoniak, so nähern wir uns dem Gleichgewicht, wir haben einen „katalytischen“ Vorgang, zersetzen wir eine Gemenge von 50% NH<sub>3</sub> mit 50% (N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>), so entfernen wir uns vom Gleichgewicht in einem „arbeitsspeichernden“ Prozeß. Warburg hat beides gemessen mit dem Erfolg, daß in beiden Fällen dieselbe absorbierte Energie gleichviel Zersetzung hervorrief: es muß also in jedem Fall das Ammoniak auf ein und dasselbe höhere Energieniveau B gehoben werden, ob es nachher nach C oder D absinkt, ist gleichgültig.

Können wir nun etwas Allgemeines über die Größe dieses Energiehubs aussagen? Diese Frage ist in der

älteren photochemischen Forschung nie gestellt worden, und es wäre auch nicht möglich gewesen, sie zu beantworten. Die Voraussetzung hierfür war die Einführung des Begriffs des Energiequantums, den 1900 die Quantentheorie von Planck geschaffen hat. Diese ging aus von dem Widerspruch, der zwischen den experimentell festgestellten Gesetzen der Strahlung — der Abhängigkeit der Gesamtstrahlung und der bevorzugten Wellenlänge, d. h. ihrer Farbe von der Temperatur — und der klassischen elektromagnetischen Lichttheorie bestand. Sie erbrachte mit der Erfahrung übereinstimmende Strahlungsgesetze durch die Annahme, daß von einem schwingenden Oscillator die Energie nicht in Beträgen ausgestrahlt werden kann, die beliebig klein unterteilt werden können, sondern nur in solchen kleiner aber definierter Größe, grob gesprochen, in Energieatomen, die ebenso definiert und nicht weiter unterteilbar sind wie die Atome der Materie.

Die zur Deutung der Strahlungsgesetze entwickelte Vorstellung hat von da aus ihren Siegeszug durch alle Gebiete der Physik und Chemie angetreten. Auf die photochemischen Vorgänge ist sie angewandt worden von Einstein 1905 und präziser 1912 (2) in der Form, daß ein idealer photochemischer Prozeß postuliert wurde gemäß einer Gleichung

$$M_1 + q = M_2 + M_3.$$

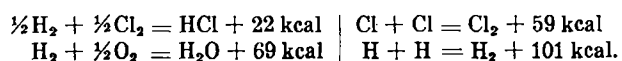
Die Molekel  $M_1$  nimmt ein Energiequant auf und zerfällt dabei in die Molekeln  $M_2 + M_3$ . Umgekehrt können diese zu  $M_1$  zusammentreten und geben dabei das Quant wieder ab.

Die Größe eines Quants ist nun nicht eine feststehende, sie hängt vielmehr ab von der Schwingungszahl des Oscillators  $\nu$  und ist das Produkt aus dieser Größe und einer universellen Konstanten  $h = 6,57 \times 10^{-27} \text{ erg} \times \text{sec}$ , dem Planckschen Wirkungsquantum, das mit  $\nu$ , einer Zahl  $\times \text{sec}$  multipliziert, natürlich eine Energie ergibt. Setzen wir für  $\nu$  die Schwingungszahlen des sichtbaren und ultravioletten Lichts, so gelangen wir zu Größen der Lichtquanten, wie sie die folgende Tabelle zeigt. Anschaulich für den Chemiker ist vor allem

Tabelle 1.

	rot	gelb	blau	violett	ultra-violett	
					nahes	fernes
Wellenlänge $\lambda =$	7500	5900	4900	4550	3950	2000 Å
Schwingungszahl $\nu =$	400,0	508,5	612,2	659,3	759,5	$1500 \times 10^{12}/\text{sec}$
1 Quantum $h\nu =$	2,62	3,33	4,01	4,32	4,97	$9,9 \times 10^{12}/\text{erg}$
$6,06 \times 10^{23}$ Quanten = $1 \text{ E} =$	37,8	48,6	57,9	62,3	71,8	142 kcal.

die letzte Zeile; darin ist die Größe eines Quants jeweils multipliziert mit der Loschmidtschen Zahl  $6,06 \times 10^{23}$ .  $6,06 \times 10^{23}$  Quanten ist daher die einem Mol entsprechende Zahl derselben, für die C. Wagner und ich kürzlich den Namen „ein Einstein =  $1 \text{ E}$ “ vorgeschlagen haben, analog der einem g-Äquivalent entsprechenden Elektrizitätsmenge „ein Faraday =  $1 \text{ F}$ “. Die dieser Zahl Quanten entsprechende Energiemenge ist dann in der Tabelle nicht in Ergs gegeben, sondern in Kilocalorien, und sie wird so direkt vergleichbar mit den dem Chemiker geläufigen Größen der Wärmetönungen der chemischen Reaktionen, die, auf 1 Mol bezogen, von der gleichen Größenordnung sind wie ein Einstein sichtbaren und ultravioletten Lichtes, z. B.



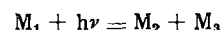
Das Einsteinsche Postulat erscheint daher sehr einleuchtend, da tatsächlich nach ihm bei den photochemischen Prozessen ähnliche Energiebeiträge bewegt werden sollen, wie wir sie von jeher an den chemischen Reaktionen kennen.

Aber was sagt die Erfahrung zu der Gültigkeit dieses Postulats? Es wurde, wie erwähnt, in präziser Form im Jahre 1912 ausgesprochen. Damals gab es kaum eine Untersuchung photochemischer Reaktionen, bei denen neben dem umgesetzten Stoff die absorbierte Energie gemessen worden wäre. Aber es war in vielen Fällen möglich, aus den vorhandenen Angaben über die verwendeten Lampen, die geometrische Anordnung der Versuche, die hie und da bekannten Absorptionskoeffizienten der reagierenden Stoffe schätzungsweise die für ein Einstein absorbierte Energie umgesetzte Zahl der Mole des Stoffes zu ermitteln. Das ist sehr bald nach Einsteins Mitteilung von C. Winther (3) in Kopenhagen geschehen, der bei acht von ihm diskutierten Reaktionen vier fand, die ungefähr Einsteins Forderung entsprachen, während vier völlig abweichende, zum Teil viele tausend Male zu große „Ausbeuten“ gaben.

Ich (4) habe bald darauf an einer merklich größeren Zahl von photochemischen Untersuchungen den gleichen Versuch gemacht, ohne Kenntnis von Winthers Arbeit und ohne Kenntnis von Einsteins Mitteilung, wobei mir als Unterlage das Buch „Atomdynamik“ von Johannes Stark diente, in dem ähnliche, wenn auch minder präzise Vorstellungen wie von Einstein entwickelt waren. Ich kam natürlich zum gleichen Ergebnis wie Winther: einige Reaktionen fügten sich sehr wohl der Forderung einer Ausbeute von einer Molekel für ein Quant absorbiertener Energie, einige gaben kleinere Ausbeuten, einige größere, darunter die gerade von Dux und mir (5) studierte Vereinigung des Chlorknallgases eine, die ich auf etwa 1 000 000 Molekeln je Quant schätzte (6). Aber ich konnte gleichzeitig zeigen, daß die Erfüllung des Einsteinschen Postulats immer verbunden war damit, daß ausschließlich die absorbierte Energie den Umsatz bestimmt, während in Fällen zu großen wie zu kleinen Umsatzes für seine Größe neben der absorbierten Energie die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer oder auch fremder Beimengungen maßgebend waren, und ich konnte zeigen, wie die Abweichungen vom Einsteinschen Gesetz nach beiden Richtungen verständlich wurden.

Ich habe dazu eine spezielle Theorie benutzt, die sich unmittelbar nach der Abfassung der Abhandlung als unhaltbar erwies: ich nahm an, der ursprüngliche Vorgang bei der Lichtabsorption sei in allen Fällen die Abspaltung eines freien Elektrons. Die damals gegebene Form der Behandlung photochemischer Vorgänge hat sich also schnell als unbrauchbar erwiesen, aber sachlich hat sie sich bewährt und wird heute ganz allgemein bei der Analyse photochemischer Vorgänge wie in gewissen Anwendungen auch von Dunkelreaktionen benutzt.

In der oben gegebenen Gleichung von Einstein



erscheinen die Molekeln  $M_2$  und  $M_3$  als Produkte der Reaktion. Nimmt man diese als stabile Endprodukte, so zeigt die Erfahrung, daß dieses „Einsteinsche Äquivalentgesetz“ nicht gilt. Nimmt man sie aber als Gebilde, die instabil sind und weiterer Umsetzungen fähig, so macht es keine Schwierigkeiten, zu verstehen, warum so verschiedenartige Ausbeuten und so verschiedenartige Geschwindigkeitsgleichungen möglich sind, wie sie tat-

sächlich bei Lichtreaktionen auftreten. Einsteins Postulat gilt für den Primärakt der photochemischen Prozesse; welche Schicksale die dabei gebildeten Produkte erleiden, das hängt von ihrer Natur ab und ist von Fall zu Fall ganz verschieden.

Ja, wir müssen auf Grund unserer heutigen Kenntnisse, die insbesondere aus der Analyse der Absorptionsspektren gewonnen sind, sogar sagen, daß die obige Gleichung auch für den Primärakt nicht in allen Fällen zutrifft. Es ist nicht nötig, daß der Aufnahme eines Lichtquants eine Spaltung der Molekel folgt. Wir kennen heute viele Fälle, in denen die Molekel die absorbierte Energie bewahrt, so daß sie eine energiereiche, eine „angeregte“ Molekel wird, die dann natürlich in ganz ähnlicher Weise wie ihre Spaltstücke ungewöhnlicher Umsetzungen fähig ist<sup>1)</sup>.

Wie können wir nun unter Scheidung der photochemischen Vorgänge in Primärakt und Folgereaktionen die so ungeheuer verschiedenen Ergebnisse ableiten, die tatsächlich beobachtet worden sind?

Zunächst die zu kleinen Ausbeuten. Zu ihrer Deutung genügt die Vorstellung, daß die im Primärakt entstandenen Spaltstücke sich wieder vereinigen, ohne daß eine angeregte Molekel ihre Anregungsenergie, anstatt sie zur Ermöglichung einer Umsetzung zu verwenden, übergehen läßt in kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung, d. h. in Wärme. Letzteres werden wir in all den Fällen annehmen müssen, wo Lichtabsorption überhaupt nicht zum Umsatz führt, wo die Quanten zu klein sind, um die Substanz auf ein Energieniveau zu heben, von dem aus eine Umsetzung möglich ist. Das wird der Fall sein, wenn etwa ein guter Farbstoff die mäßig großen Quanten sichtbaren Lichts absorbiert, die ihn nicht auszubleichen vermögen, während die größeren ultravioletten ihn zur Umsetzung bringen. Wir werden es aber auch bei solchen Quanten annehmen haben, deren Energie an sich zum Umsatz ausreicht, bei denen diese aber auch von der absorbierten habenden angeregten Molekel übertragen werden kann auf eine eines beigemengten Stoffes, die sie dann in Wärme umsetzt.

Hier ist eine Fülle von Möglichkeiten denkbar, und viele sind realisiert worden. Einer alten Arbeit von Luther und Forbes (7) sei folgendes Beispiel entnommen: Wenn Chinin in Gegenwart von Schwefelsäure und Chromsäure belichtet wird, so wird es oxydiert, und man kann aus den Beobachtungen ableiten, daß jede Chininmolekel, die ein Quant absorbiert hat, sich umsetzt. Bei kleinerer Konzentration der Chromsäure verteilen sich die lichtaffizierten Molekeln des Chinins in solche, die sich umsetzen, und solche, die ihre Energie als Wärme (oder in diesem Falle als Fluoreszenzlicht) verlieren. Man kann unter plausiblen Voraussetzungen diese Verteilung berechnen und kommt dann zu folgender vortrefflicher Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Tabelle 2.

[CrO <sub>3</sub> ]	$\Delta x/\Delta t$ beob.	$\Delta x/\Delta t$ ber.
0,0026	1,11	1,25
0,0019	1,31	1,19
0,0013	1,33	1,11
0,0010	1,01	1,07
0,0005	0,87	0,87
0,00015	0,50	0,47
0,00007	0,26	0,26

<sup>1)</sup> Ich bin leider nicht imstande, im Rahmen dieses Vortrages diesen Gegenstand näher zu erörtern. Das ist aber in ausgezeichnete Weise ganz kürzlich von Frl. Privatdozent Dr. Spöner, Göttingen, vor dem Bezirksverein in Erlangen

Soviel von den Fällen, wo die Ausbeute kleiner ist, als das Einsteinsche Gesetz verlangt. Es ist klar, und das berechnete Beispiel zeigt das deutlich, daß bei ihnen die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer einen Einfluß haben, der sich grundsätzlich nach den Gesetzen der chemischen Kinetik beschreiben läßt.

Dieser Einfluß fehlt nun in den Fällen, wo das Einsteinsche Gesetz gilt, wo für jedes absorbierte Quant eine Molekel reagiert. Allerdings gibt es solche Fälle, streng genommen, kaum. So gut wie immer sind die Produkte des Primärvorganges oder seiner unmittelbaren Folge instabile Molekeln oder Atome, und die Übereinstimmung mit dem Äquivalenzgesetz kommt dann dadurch und insoweit zustande, daß diese unmittelbaren Spaltstücke alle in einfachen und einheitlichen Umsetzungen reagieren, die meist zu einer Ausbeute nicht von einer, sondern von zwei Molekeln oder einer ähnlichen kleinen Anzahl für ein Quant führen.

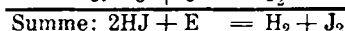
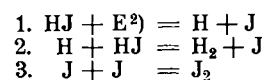
Das beste Beispiel hierfür ist die Zersetzung von Jodwasserstoff. Von dieser hatte ich 1913 auf Grund eigener Untersuchung gezeigt, daß sie zu diesen einheitlichen und einfachen Umsetzungen gehört. 1918 hat dann Emil Warburg (8) ausgezeichnete Präzisionsmessungen ausgeführt, mit folgenden Ergebnissen:

Tabelle 3.

Wellenlänge . . . . .	2070	2530	2820 Å
Zersetzte Molekeln . . . . .	2,92	3,56	$4,04 \times 10^5$
Energie in Calorien . . . . .	8,15	8,57	$8,63 \times 10^{-7}$
Mole/Calorie . . . . .	5,92	6,86	$7,71 \times 10^{-13}$
Energie in Quanten . . . . .	1,44	1,85	$2,08 \times 10^6$
Molekeln pro Quant . . . . .	2,03	1,96	1,97

Die Zahlen zeigen, daß für ein Quant immer zwei Molekeln umgesetzt werden, wobei es lehrreich ist, zu sehen, daß die gleiche Energie (gemessen in Calorien) bei den längeren Wellen mehr umsetzt, weil jede Calorie eben hier eine größere Zahl Quanten enthält als eine im kurzwelligen Gebiet, wo jedes einzelne Quant größer ist.

Was die Ausbeute 2 anlangt, so deutet sie Warburg durch folgende Reihe von Umsetzungen:



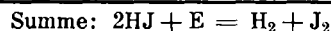
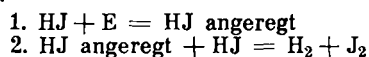
Die Reaktion  $\text{J} + \text{HJ} = \text{J}_2 + \text{H}$  ist energetisch unmöglich, die  $\text{H} + \text{J}_2 = \text{HJ} + \text{J}$  kommt nicht in Betracht, weil nur bis zu spurenhafter Zersetzung gearbeitet wurde, die Konzentration von  $\text{J}_2$  also neben der von  $\text{HJ}$  verschwindend gering bleibt. Das obige Schema ist daher die notwendige Folge der Annahme, daß die Atome höchst reaktiv sind unter der Voraussetzung, daß der Primärprozeß in der unter 1 gegebenen Spaltung in Atomen besteht.

Wir wissen heute aus dem Absorptionsspektrum des Jodwasserstoffs, daß diese Voraussetzung den Tatsachen entspricht. Es ist aber, nach unseren damaligen Kenntnissen durchaus mit Recht, von Stern und Volmer (9)

geschehen. Ihr Vortrag ist im Anschluß an den meinigen abgedruckt — man findet also die Ergebnisse dieser in ihrer Folgerichtigkeit und in ihren Erfolgen außerordentlich schönen Forschungen dort dargestellt.

<sup>2)</sup> Warburg schrieb  $h\nu$ . Da die Symbole in einer chemischen Gleichung, sobald man ihr quantitative Bedeutung unterlegt, Formalgewichte bedeuten, ist es richtiger, auch die Energie nicht auf eine Molekel, sondern auf ein Mol zu beziehen, also statt  $1 h\nu$ , davon  $6,06 \times 10^{23} = \text{E}$ .

1920 diskutiert worden, daß auch die Annahme einer primär gebildeten angeregten HJ-Molekel zum gleichen Ergebnis führt:

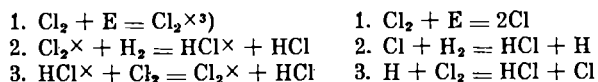


Die Spaltung in Atome wäre daher durchaus nicht die nötige Voraussetzung für diese einfache und konstante Ausbeute. Doch hat sich bei anderen Fällen gezeigt, daß bei angeregten Molekeln durch Übertragung der Anregungsenergie an fremde Molekeln viel leichter Abweichungen auftreten.

Die Temperatur darf auf die Ausbeute hier keinen Einfluß haben, ebensowenig Beimengung fremder Gase, und wahrscheinlich auch nicht der Übergang von gasförmigem Jodwasserstoff zu flüssigem. Ich konnte 1921 mit L i e n e w e g (10) zeigen, daß alle diese Folgerungen zutreffen.

Ähnliche Messungen wie am Jodwasserstoff hat W a r b u r g (11) am Bromwasserstoff ausgeführt, und in der Folge hat sich die Zahl der Umsetzungen, bei denen das E i n s t e i n s c h e Gesetz gilt, meist mit diesen einfachen Faktoren, wie hier der zwei, merklich vermehrt. Aber ebenso zahlreich oder zahlreicher sind die Fälle, in denen die Ausbeute viel größer ist.

Diese großen Ausbeuten werden verständlich durch eine Erscheinung, die heute allgemein als K e t t e n r e a k t i o n bezeichnet wird. Durch den Umsatz der lichtaktivierten Molekel oder des im Primärakt gebildeten Atoms entsteht nicht nur eine Molekel des Endprodukts, sondern daneben gleichzeitig wieder eine energiereiche Molekel oder ein reaktionsfähiges Atom, und dieser Mechanismus wiederholt sich, bis die so entstandene Kette von Folgereaktionen durch irgendein Ereignis abgebrochen wird. Das meist studierte Beispiel solcher Kettenreaktionen ist die Vereinigung von Chlorknallgas. Sie kann verlaufen nach



Das erste Schema habe ich (12) 1916 vorgeschlagen, weil entsprechend der damals für richtig gehaltenen Dissoziationswärme der Chlormolekel die Absorption sichtbaren Lichtes für den Zerfall in Atome nicht genug Energie liefern konnte, das zweite N e r n s t (13). Heute wissen wir, daß tatsächlich die Absorption blauen und kurzwelligen Lichtes die Chlormolekel unmittelbar in Atome spaltet, und daß daher das zweite Schema den Tatsachen entspricht, wenn auch noch nicht alle Einzelheiten geklärt sind. Es ist offensichtlich, daß die Konzentration der Reaktionsteilnehmer hier maßgebend sein muß für die Reaktionsgeschwindigkeit, und aus der Gleichung für diese, die D u x und ich beobachtet haben:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{J \text{ absorbiert} \times [\text{Cl}_2]}{[\text{O}_2]}$$

hatte ich auf einen solchen Kettenmechanismus geschlossen, sowie darauf, daß die Kette durch den Verbrauch eines aktiven Zwischenstoffes durch Sauerstoff abgebrochen wird. Wie sich weiter ergab, ist solche zu große Ausbeute immer verbunden mit einer ungewöhnlichen Form der Reaktionsgleichung, und wir haben in der Folge gelernt, aus dieser oft sehr bestimmte Schlüsse zu ziehen auf den Mechanismus der Ketten, auch in Fällen, wo es sich um reine Dunkelreaktionen handelt.

<sup>3)</sup>  $\text{Cl}_2^{\times}$  ist eine aktivierte, energiereiche Chlormolekel.

Denn diese Reaktionsketten sind natürlich Dunkelreaktionen: das erste Glied entsteht durch Absorption eines Lichtquants, aber wenn die Kette dadurch einmal eingeleitet ist, so wird kein Licht mehr benötigt. Das läßt sich aus den Geschwindigkeitsgleichungen ableiten. Das folgt weiter daraus, daß die Ketten auch durch andere Mittel begonnen werden können als durch Belichtung, im Falle des Chlorknallgases z. B. durch Einführung von Chloratomen, die durch Elektronenstoß gebildet sind (14) oder durch chemische Reaktionen (15), oder von Wasserstoffatomen (16). Für Chlorknallgas ist es aber auch in überaus anschaulicher Weise gezeigt worden durch eine Untersuchung von W e i g e r t und K e l l e r m a n n (17). Eine mit Chlorknallgas gefüllte Zelle wurde durch einen kräftigen Funken von einer Millionstel Sekunde Dauer belichtet. Danach bildeten sich im Gas infolge der Reaktionswärme Schlieren aus, deren Intensität bis  $\frac{1}{200}$  Sekunde anwuchs — ein unmittelbarer Beweis für die an den Primärakt anschließende Kettenreaktion —, um dann nach  $\frac{1}{20}$  Sekunde etwa wieder zu verschwinden. —

Mag also die Ausbeute, d. h. die Zahl der für ein Quant umgesetzten Molekeln, eins sein oder ein kleines ganzzahliges Multiplum von eins, mag sie kleiner als eins sein oder beliebig größer, immer dürfen wir ansetzen, daß im Primärakt für ein absorbiertes Lichtquant eine Molekel aktiviert oder zerlegt wird. In diesem Sinne dürfen wir das E i n s t e i n s c h e Äquivalenzgesetz als die Grundlage der Photochemie ansehen, genau so, wie wir in der Elektrochemie das F a r a d a y s c h e Gesetz als gültig betrachten müssen auch in Fällen, wo infolge von Nebenreaktionen die Ausbeute unter 100% fällt oder darüber hinaus steigen würde; hierzu wäre vielleicht die kathodische Abscheidung von Silber aus einer mit einem Reduktionsmittel versetzten Silberlösung ein Beispiel, einer Lösung, wie sie zur sogenannten physikalischen Entwicklung einer nach der Belichtung ausfixierten photographischen Platte gebraucht wird.

Zum Schluß sei einer Erscheinung gedacht, ohne deren Erörterung auch der kürzeste Bericht über die Photochemie unvollständig wäre, der S e n s i b i l i s a t i o n. Sie besteht darin, daß nicht der umzusetzende Stoff das Licht absorbiert, sondern ein mit ihm gemischter fremder, der die Energie dann auf jenen überträgt und ihn zur Umsetzung anregt, genau so, als wenn er selbst absorbiert hätte. Das Bromsilber der photographischen Platte absorbiert nicht grünes, gelbes und rotes Licht, und diese Farben sind daher ohne Wirkung auf eine gewöhnliche Platte. Baden wir sie aber in einem Farbstoff, der diese Strahlen absorbiert, so wird sie für diese sensibilisiert. In der „orthochromatischen“ Platte absorbieren die Molekeln des zugesetzten Farbstoffes das langwellige Licht und übertragen seine Energie auf die Kristalle des Bromsilbers, die nun im Entwickler reduziert werden können. Wie diese Energieübertragung sich im einzelnen vollzieht, wissen wir hier ebensowenig wie im Falle des Pflanzenwachstums, wo das Chlorophyll der grünen Blätter der Sensibilisator ist, der, rotes und gelbes Licht absorbierend, dessen Energie auf die Kohlensäure überträgt. Wir dürfen von der Wellenmechanik erwarten, daß sie uns das Wesen dieser Energieübertragung in absehbarer Zeit erkennen lehrt, wie sie das schon in einigen einfacheren Fällen wenigstens in großen Zügen erreicht hat.

Neben dieser Energieübertragung seitens durch Lichtabsorption angeregter Molekeln gibt es zahlreiche Fälle, bei denen etwa belichtetes Chlor sensibilisierte

Reaktionen zur Folge hat: die Zersetzung von Ozon (18) und von Chlormonoxyd (19) oder die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff (20), die alle bei Zimmertemperatur flott vonstatten gehen. Hier handelt es sich aber um rein chemische Wirkungen der im Primärakt und im letzten Falle auch in einer Kettenreaktion gebildeten Chloratome, so daß diese Reaktionen für die reine Photochemie nicht so bedeutungsvoll sind, wie für die Erkenntnis des Mechanismus der Dunkelreaktionen.

Damit will ich schließen. Ich habe, wenn auch mehrfach, so doch immer nur ganz kurz, auf die Entwicklung unserer Kenntnisse vom Primärprozeß verwiesen, die wir der physikalischen Forschung verdanken. Aber auch diese kurzen Hinweise dürften erkennen lassen, wie in der Photochemie physikalische und chemische Forschung in gemeinsamer Arbeit tätig sein mußten, um das Bild zu schaffen, das ich versucht habe, zu zeichnen, ein Bild, das gewiß noch in tausend Einzelheiten verschleiert ist, das aber doch in großen Zügen ein stolzes Gebäude dieser Wissenschaft erkennen läßt. [A. 78.]

#### Literatur:

1. Emil Warburg, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1911, 746; 1912, 216.
2. Einstein, Ann. Physik (4) 37, 832 [1912].
3. Ch. Winther, Ztschr. wiss. Photochemie 11, 92 [1911].
4. Bodenstein, Ztschr. physikal. Chem. 85, 329 [1913].
5. Bodenstein u. Dux, ebenda 85, 297 [1913].
6. Sie ist nach inzwischen ausgeführten Messungen kleiner, maximal etwa 100 000 Molekeln je Quant.
7. Luther u. Forbes, Journ. Amer. chem. Soc. 31, 770 [1909].
8. Emil Warburg, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1918, 300.
9. Stern u. Volmer, Ztschr. wiss. Photochemie 19, 275 [1927].
10. Bodenstein u. Lieneweg, Ztschr. physikal. Chem. 119, 123 [1921].
11. Emil Warburg, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1916, 314.
12. Bodenstein, Ztschr. Elektrochem. 22, 53 [1916].
13. Nernst, ebenda 24, 335 [1919].
14. Faßbender, Ztschr. physikal. Chem. 62, 743 [1908].
15. Polanyi u. v. Bogdany, Ztschr. Elektrochem. 33, 556 [1927].
16. E. Böhm u. K. F. Bonhoeffer, Ztschr. physikal. Chem. 119, 396 [1926].
17. Weigert u. Kellermann, ebenda 107, 1 [1923].
18. Weigert, Ann. Physik (4) 24, 243 [1907]; Ztschr. Elektrochem. 19, 840 [1911].
19. Bodenstein u. Kistiakowski, Ztschr. physikal. Chem. 116, 371 [1925].
20. Bodenstein, ebenda 130, 422 [1927]. H. J. Schumacher, ebenda 129, 241 [1927].

## Der photochemische Primärprozeß<sup>1)</sup>.

Von Priv.-Doz. Dr. H. SPONER, Göttingen.

(Eingeg. 9. Juli 1930.)

### Einleitung.

Es ist seit langem bekannt, daß Lichtstrahlung chemische Wirksamkeit besitzt. Das photochemische Tatsachenmaterial, das sich allmählich angesammelt hat, ist außerordentlich reichhaltig, finden doch in allen Aggregatzuständen photochemische Reaktionen statt, z. B. bildet das Studium des photographischen Prozesses heute ein nicht kleines Wissensgebiet für sich. Ferner sind unter den verschiedensten Gesichtspunkten photochemische Untersuchungen durchgeführt worden. Dieser Vortrag beschränkt sich auf die Photochemie der Gasreaktionen und — da es sich um eine Betrachtung vom physikalischen Standpunkte aus handelt — hier wiederum auf die primäre Stufe einer photochemischen Reaktion. Nur diese ist von der Lichtwirkung abhängig. Die übrigen Stufen, die sekundären Reaktionen, verlaufen für unseren Standpunkt ohne Besonderheit.

Das Gesetz, das die Grundlage für die moderne Photochemie bildet, das Einsteinsche Äquivalentgesetz<sup>2)</sup>, ist in dem vorstehenden Vortrage von Prof. Bodenstein ausführlich behandelt worden. Es enthält für photochemische Reaktionen mit einfachem Reaktionsmechanismus eine einfache Beziehung zwischen der Zahl der absorbierten Lichtquanten und der Zahl der umgesetzten Moleküle. Die meisten Lichtreaktionen sind zusammengesetzter Natur. Nur der „primäre“ Vorgang folgt dem Äquivalentgesetz.

### I. Die Natur des photochemischen Primärprozesses.

Hinsichtlich der Natur der primären photochemischen Reaktion haben sich vor allem zwei Vor-

stellungen herausgebildet. Nach der Auffassung von Warburg<sup>3)</sup> und Nernst<sup>4)</sup> besteht der Primärprozeß stets in der Aufspaltung der absorbierenden Moleküle in die Atome. Andererseits faßten Stern und Volmer<sup>5)</sup> die der photochemischen Reaktion vorausgehende Lichtabsorption so auf, daß sie die Überführung eines Moleküls aus dem normalen in einen angeregten (energie-reicheren) Zustand bewirke. (Das entspricht teilweise den alten Stark'schen Anschauungen.)

Als Sekundärreaktionen würden bei Warburg und Nernst Umsetzungen durch Zusammenstöße der primären Reaktionsprodukte, der Atome, mit den übrigen Molekülen sich ausschließen.

Nach Stern und Volmer können die primär angeregten Moleküle zweierlei Schicksal erleiden. Entweder können sie beim Stoß zerfallen. Dabei ist es gleichgültig, ob sie mit den übrigen Molekülen oder fremden, zugesetzten Atomen oder Molekülen zusammenstoßen. Oder sie können beim Stoß mit den übrigen Molekülen chemisch reagieren.

Seitdem gewonnene physikalische Erkenntnisse über Bandenspektren und Molekülbau haben uns gelehrt, daß beide Auffassungen berechtigt sind.

### II. Vorkommen der photochemischen Primärprozesse und Deutung der Energieverhältnisse.

Das man heute das Auftreten beider Typen einer Primärreaktion in den meisten Fällen direkt aus dem Absorptionsspektrum des Moleküls ablesen kann, ist eine Erkenntnis, die wir Franck<sup>6)</sup> verdanken. Seine

<sup>1)</sup> Vorgetragen am 26. Februar 1930 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Erlangen. Im Hinblick auf den vorstehenden Artikel von Herrn Prof. Bodenstein ist, um Wiederholungen zu vermeiden, das Manuskript etwas abgeändert worden.

<sup>2)</sup> A. Einstein, Ann. Physik 17, 143 [1905]. J. Stark, Physikal. Ztschr. 9, 889 [1908]. A. Einstein, Ann. Physik 37, 332, 381 [1912].

<sup>3)</sup> E. Warburg, Ber. d. Akad. d. Wissensch. 314 [1916]; Ztschr. Elektrochem. 26, 54 [1920]; 27, 133 [1921].

<sup>4)</sup> W. Nernst, Ztschr. Elektrochem. 24, 335 [1918].

<sup>5)</sup> O. Stern u. M. Volmer, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 19, 275 [1920].

<sup>6)</sup> J. Franck, Trans. Faraday Soc. 21, Teil 3 [1925]; Ztschr. physikal. Chem. 120, 144 [1926].