

5. Der Quecksilbergehalt im Blut beläuft sich normalerweise auf wenige γ , bis etwa 7 γ in 1000 g. Er ist größer, solange dem Körper Quecksilber als Dampf zugeführt wird. Nach Aufhören der Quecksilberaufnahme, oder wenn es sich überhaupt nur um Zuführung sehr kleiner Quecksilbermengen aus der Luft, aus Amalgam usw. handelt, weicht er kaum vom normalen ab, während der Harn viel stärker quecksilberhaltig sein kann. In den Kreislauf gelangendes Quecksilber wird von der Niere abgefangen und von dort nur ganz allmählich mit dem Harn ausgeschieden.

6. Für die Diagnose der Quecksilbervergiftung ist die Bestimmung des Quecksilbergehaltes von Stuhl und Blut im allgemeinen von geringem Wert. Wichtiger ist die Harnanalyse¹³⁾, bei der auch Materialbeschaffung und Ausführung leichter sind. Ergibt sie nur wenige γ Hg in 1000 cm³, so spricht sie gegen eine noch andauernde oder erst kurze Zeit zurückliegende nennenswerte Quecksilberzuführung und somit gegen eine unmittelbare Gesundheitsschädigung durch noch vorhandenes Quecksilber (auf die nicht seltenen sekundären, sich auch nach

¹³⁾ Vorschrift: A. Stock, F. Cucuel u. H. Köhle, diese Ztschr. 46, 187 [1933]. Leider liegt die Grenze für die einfachere spektrographische Bestimmung des Quecksilbers im Harn schon bei etwa 15 γ Hg/1000 cm³ (R. Probst, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 169, 119 [1933]), zu hoch für die meisten praktischen Fälle.

Verschwinden des Quecksilbers auswirkenden Folgen der chronischen Quecksilbervergiftung werden wir in einer späteren Veröffentlichung eingehen). Enthält der Harn wenig mehr Quecksilber als normal (Gehalt: bis etwa 10 γ /1000 cm³), so ist eine Quecksilbervergiftung nicht ausgeschlossen; übersteigt der Quecksilbergehalt etwa 10 γ /1000 cm³, so ist sie wahrscheinlich. Immer kommt dem klinischen Befund (nervös-psychische Erscheinungen, Abgeschlagenheit, Kopfdruck, Zahnfleischbluten, Stomatitis, chronische Katarrhe, vereinzelte Durchfälle usw. ohne sonstige erkennbare Ursachen) entscheidende Bedeutung zu. Es ist zu beachten, daß das Quecksilber die Nierenarbeit stören und dadurch seine eigene Ausscheidung erschweren kann. Wegen des häufig schubweisen Auftretens von Quecksilber im Harn empfiehlt es sich, Harnproben einiger aufeinanderfolgender Tage oder eine Durchschnittsprobe mehrerer Tage zu analysieren. Die Blutanalyse kann nützlich sein, wenn festgestellt werden soll, ob eine stärkere Quecksilberaufnahme noch andauert.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Förderung dieser Untersuchungen mit einem Forschungsstipendium, den Herren Dr. med. E. W. Baader, Berlin, und Dr. med. M. Zufall, Karlsruhe, für Beschaffung von Blutproben.
[A. 95.]

Über den derzeitigen Stand der Photochemie.

Von Prof. Dr. PAUL HARTECK,

Institut für physikalische Chemie der hamburgischen Universität.

(Eingeg. 3. Juli 1934.)

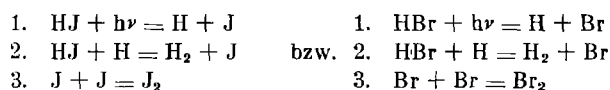
Vorgetragen in der Fachgruppe für Photochemie und Photographie auf der 47. Hauptversammlung des V.d.Ch. zu Köln, 24. Mai 1934.

Schon seit mehr als hundert Jahren weiß man nach Grotthius, daß nur solches Licht photochemisch wirksam sein kann, welches vom System absorbiert wird. Dies ist jedoch nur eine notwendige und nicht hinreichende Bedingung. Solange man sich über die Natur des Lichtes im unklaren war, solange war es natürlich auch unmöglich, rationelle Photochemie zu betreiben, wiewohl sich viele Forscher mit diesem Problem befaßten. Dies änderte sich von dem Zeitpunkte an, wo die Photochemie durch die Entwicklung der Quantentheorie dauernd angeregt wurde. In diesem Zusammenhange können wir zwei Hauptperioden des Fortschrittes in der Photochemie feststellen. Die eine beginnt mit der Aufstellung des photochemischen Äquivalentgesetzes durch Einstein im Jahre 1904 und die zweite mit der Deutung der Molekülspektren in den Jahren um 1925. Das photochemische Äquivalentgesetz sagt aus, daß das Licht nur quantenhaft absorbiert wird. Die Energie des Lichtquanten wird durch die Plancksche Beziehung $E = h\nu$ wiedergegeben, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz des Lichtes bedeuten. Ein Mol¹⁾ = $6,06 \cdot 10^{23}$ Lichtquanten von z. B. 5000 Å entspricht 57 kcal, von 2500 Å 113 kcal, und es ist schon vom rein energetischen Standpunkte aus verständlich, daß solch große Energien chemische Wirkungen auslösen können. Die Pionierarbeiten von Emil

Warburg aus den Jahren nach 1911 befaßten sich vor allem mit der Frage, ob die Zahl der absorbierten Lichtquanten identisch mit den chemisch umgesetzten Molekülen ist.

Die Zahl der umgesetzten Moleküle ist in den überwiegenden Fällen in der Nähe von 1, kann aber auch wie beim Chlorknallgas auf einige Hunderttausend steigen und ist z. B. im Falle der lichtechten Farbstoffe praktisch Null. Die Quantenausbeute hängt in vielen Fällen von der Konzentration der Reaktionspartner, der Temperatur und manchmal auch von Zusätzen fremder Stoffe ab, die nicht direkt an dem chemischen Prozeß teilnehmen. Der eigentliche photochemische Primärprozeß verläuft natürlich immer mit der Quantenausbeute 1, und durch die sich anschließenden Folgereaktionen erhöht bzw. erniedrigt sich der beobachtete chemische Umsatz.

Als klassische Beispiele seien genannt die Zersetzung von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff mit einer Quantenausbeute von je 2 nach dem Schema



Für das Verständnis des photochemischen Geschehens ist es von größter Bedeutung, sich über den durch die Lichtabsorption hervorgerufenen Primärprozeß im klaren zu sein. Ist der lichtabsorbierende Stoff ein atomares Gas, so kommt praktisch nur Anregung der Atome in Frage, da die Ionisierungsgrenze der Atome im extremen Ultraviolett liegt und photochemische Untersuchungen im allgemeinen nicht mit kürzeren Wellenlängen als bis 1700 Å ausgeführt werden. Die angeregten Atome können durch Stoß zweiter Art ihre Energie abgeben und so die Spaltung von Molekülen in Atome und Radikale bewirken. Der weitaus wichtigste Fall ist die Einleitung von derartigen Prozessen mit Hilfe

¹⁾ Die Mengeneinheit beim Messen chemischer Umsetzungen ist das Grammolekül, also $6,06 \cdot 10^{23}$ Moleküle (Avogadro'sche Zahl). Wenn sämtliche Moleküle eines Mols Absorptionsakte ausführen, würden sie $6,06 \cdot 10^{23}$ Energiequanten absorbieren. Der Zahlenwert dieses Energiebetrages, der in kcal gemessen werden kann, hängt von der Quantengröße, also von der Wellenlänge ab und hat für die verschiedenen Wellenlängen die obengenannten Größen. Wie man sieht, ist er bei den betrachteten Wellenlängen kommensurabel mit den Wärmetönungen chemischer Reaktionen, also mit den Energiebeträgen, die umgesetzt werden, wenn alle Einzelmoleküle eines Grammoleküls reagieren.

von Quecksilberdampf, belichtet mit einer Quecksilberresonanzlampe, also Reaktionen, welche durch Quecksilber sensibilisiert sind. Die eine Resonanzlinie des Quecksilbers liegt bei 2537 Å und entspricht 112 kcal. Da die Dissoziationswärme des Wasserstoffes 102 kcal beträgt, so kann dieser mit Hilfe der Quecksilbersensibilisierung durch Stoß zweiter Art in Atome gespalten werden. In reinem Wasserstoff kann man mit Hilfe von Quecksilbersensibilisierung stationäre H-Atom-Konzentrationen von mehr als $\frac{1}{1000}$ mm erzeugen. Diese Möglichkeit der Erzeugung von H-Atomen hat Anlaß zu einer großen Anzahl von Untersuchungen gegeben, da ja bekanntlich Wasserstoff nur durch Licht im experimentell nicht zugänglichen extremen Ultraviolett direkt in Atome gespalten wird. Von besonderer Bedeutung wurde die auf diese Weise ermöglichte Untersuchung der Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff. Diese Reaktion ist für das Verständnis von Oxydationsreaktionen sehr wichtig. Es hat sich gezeigt, daß die H-Atome bei Zimmertemperatur und einigen 100 mm Gesamtdruck unter günstig gewählten Arbeitsbedingungen praktisch nur Anlaß zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd geben, und daß die von einer Reihe von Autoren gefundene Wasserbildung größtenteils ihren Ursprung in weiterer Zersetzung von H_2O_2 hat. Die Quantenausbeute der Wasserstoffsuperoxydbildung liegt in der Nähe von 1, d. h. pro absorbiertes Lichtquant wird ein Molekül H_2O_2 erzeugt. Wäre sie wirklich nur eins, so könnte man dies durch die Anlagerung von H-Atomen an O_2 erklären, also

1. $\text{H}_2 + \text{Hg}^* = 2\text{H} + \text{Hg}$
2. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$
3. a) $2\text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
b) $\text{HO}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$

Anlagerungsreaktionen im Gasraum gehen bekanntlich nicht im Zweierstoß vonstatten, und es ist daher bei der ersten Reaktion ein dritter Stoßpartner M notwendig, der die überschüssige Energie ableitet. Falls jedoch die Quantenausbeute größer als 1 ist und außerdem noch Wasserbildung auftritt, so ist der Mechanismus noch nicht als geklärt zu betrachten. An Kohlenoxyd lagern sich die H-Atome an unter Bildung von Formaldehyd und Aldehyd-Kondensationsprodukten mit einer Quantenausbeute etwas kleiner als 1.

Viel wichtiger ist der Fall, in welchem die Moleküle die Lichtabsorption bewirken. Noch vor 10 Jahren wurden die Dissoziationswärmen der meisten Moleküle aus anderweitigen fehlerhaften Abschätzungen für so groß gehalten, daß eine Spaltung in Atome durch Licht der fraglichen Wellenlängen nicht in Betracht zu kommen schien, und man nahm in vielen Fällen an, daß es sich auch hier nur um eine Anregung handle und daß solche energiereichen, aktivierten Moleküle für den photochemischen Umsatz verantwortlich zu machen seien. Die Analyse der Bandenspektren hat jedoch gezeigt, daß es sich z. B. in den Fällen des Chlors, des Broms für blaues Licht und beim Sauerstoff für Wellenlängen kürzer als 1751 Å um eine direkte Spaltung der Moleküle in zwei Atome handelt, denn dann werden diese Moleküle jenseits ihrer Bandenkonvergenzstelle im Kontinuum belichtet. In vielen Fällen besitzt ein Atom des gespaltenen Moleküls Anregungsenergie. Beim Chlor z. B. ist sie 2,5 kcal, beim Sauerstoff 45,2 kcal. Diese Anregungsenergie scheint jedoch für die chemischen Folgereaktionen ohne Belang zu sein, desgleichen, wenn die fragliche Wellenlänge beträchtlich energiereicher ist, als der Bandenkonvergenzstelle entspricht, und die Spaltprodukte daher kinetische Energie erhalten.

Bisweilen — solche Fälle bieten z. B. Ammoniak und Stickstoffdioxid — werden die Banden plötzlich

diffuse. Wir nennen solche Spektren Prädissoziationspektren. Es konnte gezeigt werden, daß von dem Punkte des Bandensystems an (nach kürzeren Wellenlängen hin), wo die zunächst scharfen einzelnen Linien plötzlich anfangen, diffuse und verwaschen zu werden, einerseits ein Aufhören des Fluoreszenzvermögens parallel geht, andererseits setzen bei diesem Punkte chemische Reaktionen ein, die nur durch das plötzliche Auftreten von Atomen oder Radikalen erklärt werden können. Also handelt es sich auch im Falle der Prädissoziation um eine Spaltung des Moleküls. Ammoniak zerfällt primär in $\text{NH}_2 + \text{H}$ und die H-Atome können nun wiederum benutzt werden, um verschiedene chemische Reaktionen einzuleiten. Insbesondere für Untersuchungen bei höheren Temperaturen und Gegenwart von Sauerstoff, wo das Quecksilber infolge Oxydbildung versagen würde, ist Ammoniak ein geeigneter Sensibilisator.

Als Beispiele viel untersuchter photochemischer Gasreaktionen seien genannt: Die Chlorknallgasreaktion, die Bromwasserstoffbildung, die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor zu Phosgen im Licht und Bildung und Zerfall von Ozon. Die Chlorknallgasreaktion ist die meist untersuchte photochemische Gasreaktion. Im Verlaufe der Untersuchungen hat sich gezeigt, daß sie sich nicht als Schulfall eignet, da sie besonders empfindlich gegen äußerst geringe Mengen von Verunreinigungen sowie auch gegen Spuren von Sauerstoff ist. An Hand dieser Reaktion hat sich jedoch größtenteils durch Bodenstein und seine Mitarbeiter die Versuchstechnik der photochemischen Gasreaktionen sehr verfeinert, und man ist auf viele Fehlerquellen aufmerksam geworden, was nun der gesamten Reaktionskinetik und Photochemie zugute kommt. Die Chlorknallgasreaktion verläuft nach dem Kettenchema, welches von Nernst im Jahre 1916 aufgestellt wurde und das Wesentliche dieser Reaktion trifft.

1. $\text{Cl}_2 + h\nu = 2\text{Cl}$
2. $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$
3. $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$ usw.
4. $\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \rightarrow \text{Wand} \\ \text{Cl} \rightarrow \text{Wand} \end{array} \right\}$ Verunreinigungen, Abbruch der Kette an Sauerstoff.

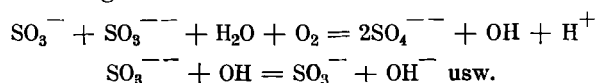
Pro absorbiertes Lichtquant werden in reinem Chlorknallgas einige 100 000 Mol HCl gebildet. Die Chlor- und Wasserstoffatome brechen nicht in der Weise die Kette ab, daß sie sich im Dreierstoß vereinen, sondern sie werden durch die oben angegebenen Reaktionen verbraucht. Die Bromwasserstoffbildung und die Phosgenbildung im Licht sind zu Musterbeispielen ausgearbeitet worden, insbesondere, da es gelungen ist, den experimentellen Anschluß an die Bildung dieser beiden Gase in der Wärme zu gewinnen. Auch die Ozonzersetzung kann nunmehr widerspruchsfrei gedeutet werden, nachdem wir wissen, daß auch schon durch rotes Licht Ozon in $\text{O}_2 + \text{O}$ gespalten wird, und viele Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit denen, welche erhalten wurden, wenn Sauerstoff durch elektrische Entladung in Atome gespalten wird, und diese mit dem überschüssigen Sauerstoff ein kinetisches Ozongleichgewicht bilden.

Bei der Photochemie der Lösungen ist eine Reihe von neuen Momenten zu berücksichtigen. Es wird einerseits das Absorptionsspektrum verändert, andererseits werden die chemischen Folgereaktionen beeinflusst. Das Maß der Beeinflussung durch das Lösungsmittel durchläuft alle Stufen. Am geringsten ist die Beeinflussung im allgemeinen bei Gasen, wenn diese in indifferenten Lösungsmitteln gelöst sind, oder wenn es sich um eine Verflüssigung des Gases handelt. Das Absorptionsspektrum weist dann gegenüber dem Gaszustande

nur unwesentliche Veränderungen auf. Der Unterschied gegenüber den Gasreaktionen besteht dann nur darin, daß die Teilchen sich dauernd im Stoßzustande mit dem Lösungsmittel befinden, was einerseits die Rekombination von Atomen und Radikalen erleichtert, andererseits nach erfolgter photochemischer Dissoziation sofortige Wiedervereinigung der dissoziierten Teilchen bewirken kann. Die erwähnten Effekte werden zum Beispiel bei der photochemischen Zersetzung von flüssigem Jodwasserstoff oder Jodwasserstoff in indifferentem Lösungsmittel beobachtet. Als Maß der Wechselwirkung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff kann auch die Linienverbreiterung angesehen werden. So wird die Quecksilberlinie 2537 Å durch Wasser stärker verbreitert als durch Alkohol, und durch Alkohol stärker als durch Hexan. Die Linienverbreiterung ist jedoch kein verlässliches Maß für die Wechselwirkung zwischen Lösung und gelöstem Stoff, da es auch eine Rolle spielt, ob die angeregten Elektronenbahnen sich in der Peripherie des Atomes befinden, oder ob es sich um eine sogenannte geschützte Bahn handelt. Das Valenzelektron des Quecksilbers befindet sich in der Peripherie des Atomes. Die Absorptionsspektren von Ionen der seltenen Erden werden durch einen Elektronensprung im Innern des Atomions zwischen den unbesetzten Schalen hervorgerufen. Diese Absorptionsspektren sind auch in Lösung und kristallisiertem Zustande auffallend scharf.

Ein wichtiger photochemischer Fall, der in kondensierten Systemen auftritt, ist der, daß das lichtabsorbierende System nicht nur aus neutralen Molekülen, sondern auch aus Ionen besteht. Die Absorptionsspektren der Ionen sind nicht im geringsten identisch mit denen der freien Ionen, sondern infolge der außerordentlich großen Solvationsenergien vollständig verändert und verlagert. Unter den Ionenabsorptionsspektren sind die der Anionen von größerer Bedeutung, denn die der Kationen liegen entweder im unzugänglichen Ultraviolett, oder es handelt sich, wo Lichtabsorption sogar im Sichtbaren auftritt, wie bei den Schwermetallionen von Cr, Fe, Co, Ni usw. um Elektronensprünge in den Zwischenschalen. Immerhin können diese Anregungen, insbesondere wenn es sich um Komplexsalze handelt, photochemische Reaktionen auslösen.

Von den Absorptionsspektren der Anionen sind gut untersucht das Hydroxylion, das Nitrat- und das Sulfition und die Atomionen der Halogene. Bei den letzteren nimmt man an, daß das Elektron durch den Prozeß der Lichtabsorption abgetrennt wird. Man spricht dann von den sogenannten Elektronenaffinitätsspektren. Das Elektron wird zwar durch den Akt der Lichtabsorption aus seinem alten Atomverbande abgelöst, wird aber nicht im eigentlichen Sinne des Wortes frei, denn es lagert sich augenblicklich an ein anderes Teilchen an, und diese Umladung löst den photochemischen Umsatz aus. Als Beispiel sei die wäßrige Sulfitleösung genannt, wo das Sulfition SO_3^- bei 2650 Å ein Elektronenaffinitätsspektrum besitzt. Der der Lichtabsorption sich anschließende Primärprozeß ist der folgende: $\text{SO}_3^-(\text{H}_2\text{O}) + h\nu = \text{SO}_3^- + \text{H} + \text{OH}^-$. Dieser Primärprozeß leitet bei Anwesenheit von Sauerstoff die Autoxydationskette von über 1000 Kettengliedern des Sulfites ein:



In jüngster Zeit, insbesondere nach der Entdeckung des schweren Wasserstoffes hat sich das Interesse dem Problem zugewendet, inwieweit es auf photochemischem Wege möglich ist, das Verhältnis eines Isotopengemisches zu verschieben. Da muß man zwei

prinzipiell verschiedene Typen von Reaktionsmöglichkeiten unterscheiden. Im einen Fall wird das verschiedene Absorptionsspektrum der Isotopen benutzt, um bevorzugt eine Art von Isotopen anzuregen bzw. das Molekül zu spalten. Diese Versuche wurden zum ersten Male mit Erfolg von *Werner Kuhn*²⁾ bei der Zersetzung des Phosgens ausgeführt, wobei es gelang, das Verhältnis der Chlorisotope zu verschieben. Im anderen Falle ist zwar der photochemische Primärprozeß derselbe, aber die sich anschließenden Folgereaktionen geben zur Verschiebung des Isotopenverhältnisses Anlaß. Das hier in Betracht kommende Beispiel ist die Anreicherung des schweren Wasserstoffes mit Hilfe der Chlorknallgasreaktion. Die Teilreaktion, welche die Verschiebung des Isotopenverhältnisses bewirkt, ist die verschieden schnelle Einwirkung der Chloratome auf H—H und H—D. Das Experiment hat ergeben, daß die Chloratome langsamer mit deuteriumhaltigem Wasserstoff reagieren. Dies war auch zu erwarten, denn ganz abgesehen davon, daß die Zahl der Zusammenstöße mit deuteriumhaltigem Wasserstoff geringer ist, so besitzt das H—D-Molekül um 810 cal weniger Nullpunktsenergie, das D—D-Molekül um 1790 cal weniger Nullpunktsenergie als normaler Wasserstoff. Die Reaktion $\text{Cl} + \text{H}-\text{H} = \text{HCl} + \text{H}$ besitzt eine Aktivierungswärme von einigen Kilocalorien, d. h. die Stoßausbeute ist rund $1/1000$. Es hat nun nach den vorliegenden Versuchsergebnissen den Anschein, als ob der Minderbetrag an Nullpunktsenergie voll als Zusatz zur Aktivierungswärme aufgebracht werden muß. 810 cal zusätzliche Aktivierungswärme geben bei Zimmertemperatur eine Verminderung der Stoßausbeute um einen Faktor 4, der sich bei Berücksichtigung der geringeren Zahl von Zusammenstößen auf 5 erhöht. Eine zusätzliche Aktivierungswärme von 1790 cal entsprechend der Reaktion von $\text{Cl} + \text{D}-\text{D} = \text{DCl} + \text{D}$ gibt analog eine Stoßausbeutenverminderung, welche 25 bzw. 35 beträgt. Von *A. und L. Farkas* wurde die Anreicherung von HD und D₂ bei Belichten von Chlorknallgas beobachtet, woraus sich errechnen ließ, daß normaler Wasserstoff etwa dreimal so schnell verbraucht wird wie der schwere. Von *Rollefson* wurde aus der relativen Bildungsgeschwindigkeit von Phosgen und Chlorwasserstoff beim Belichten eines Gemisches von Cl₂, CO und deuteriumhaltigem Wasserstoff eine relative Geschwindigkeit des Verbrauches der beiden Wasserstoffisotope von mehr als 10 gefunden. Aus dieser Tatsache scheint hervorzugehen, daß der Isotopeneffekt z. T. durch ungünstige Folgereaktionen herabgedrückt werden kann, da von *A. und L. Farkas* die Isotopenverschiebung, von *Rollefson* die relative Geschwindigkeit des primären Angriffes auf die verschiedenen Wasserstoffmolekülararten beobachtet wurden. So kann z. B. ein durch H-Atome katalysierter Austausch des schweren Wasserstoffes den Effekt vermindern, etwa nach dem Schema $\text{H} + \text{HD} = \text{H}_2 + \text{D}$; $\text{D} + \text{HCl} = \text{DCl} + \text{H}$.

Da der Separationseffekt für den Wasserstoff so beträchtlich ist, so liegt es nahe daran zu denken, ob nicht etwa auch bei anderen Isotopen ein Separationseffekt infolge verschiedener Nullpunktsschwingungen auftreten kann. Falls wie beim Wasserstoff geringe Nullpunktsschwingung parallel geht mit größerer Aktivierungswärme und daher kleinerer Stoßausbeute, dann wäre auch für das andere Kettenglied der Chlorknallgasreaktion, und zwar für die Chlorisotopen ein kleiner Separationseffekt von einigen Prozenten zu erwarten. Analoge photochemische Reaktionen werden vielleicht bei der Verschiebung des Isotopenverhältnisses einer Reihe von Elementen noch eine Rolle spielen. [A. 89.]

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 432 [1934].