

Wir fanden nun, daß man durch eine fraktionierte Trennung, insbesondere auf dem Wege der Kristallisation, aus dem Diastereomergemisch (I) 3 der 4 erwarteten Racemate isolieren kann. Sie zeigen folgende Eigenschaften¹:

- | | | |
|---|------------------|--------------------|
| A | Smp. 133–135° C, | lange Prismen |
| B | Smp. 127–128° C, | rhombische Platten |
| C | Smp. 87– 89° C, | dicke Prismen |

Eine vierte Fraktion vom Smp. 101–102° C, die in glänzenden Plättchen kristallisierte, erwies sich als dimorphe Form des Ketoesters A.

Diese einheitlichen Ketoester erlaubten uns, z. B. sterisch einheitliche racemische Doisynsäuren vom Typus III zu gewinnen. Hierüber sowie über unsere Versuche zum Aufbau des Östrons und seiner Diastereomeren werden wir noch ausführlicher berichten¹.

G. ANNER, K. MIESCHER

Forschungslaboratorien der Ciba Aktiengesellschaft Basel, den 6. Mai 1947.

Summary

The racemic mixture of 1-oxo-2-methyl-7-methoxyoctahydrophenanthrene-2-carboxylic acid methyl esters has been separated into three crystalline racemates.

¹ Siehe auch Vortrag von K. MIESCHER an der Sitzung vom 30. April 1947 der Chemischen Gesellschaft Zürich und unsere sich im Druck befindende ausführliche Publikation (Helv. Chim. Acta 30 [1947]).

Über photogalvanische Erscheinungen bei organischen Redoxsystemen

In den zahlreichen Arbeiten, die seit den ersten diesbezüglichen Beobachtungen E. BECQUERELS (1839) über die Änderung der elektromotorischen Kraft elektrolitischer Zellen mit Metallelektroden bei Bestrahlung bekanntgeworden sind, herrscht bezüglich der Bezeichnungsweise der beobachteten Erscheinungen und Effekte keineswegs Einheitlichkeit. Benennungen wie Becquerel-Effekt I. und II. Art, Elektroden- und Volumeffekt, Photovoltaeffekt, photogalvanischer Effekt, Photopotentiale und photolytischer Effekt sind üblich¹, sie werden jedoch nicht konsequent angewandt. Wir schlagen deshalb, bei Berücksichtigung diesbezüglicher Einzelvorschläge verschiedener Autoren, für dieses For-

schungsgebiet folgende Systematik vor. Als *Sammelbegriff* für alle Änderungen elektromotorischer Kräfte von Zellen mit Elektrolytlösungen und (beliebig vorbehandelten) Metallelektroden bei Lichteinstrahlung: *Becquerel-Effekt*. Wird der Effekt nicht durch reversible chemische Veränderungen oder Gleichgewichtsverschiebungen verursacht, so ist die Bezeichnung *Photovoltaeffekt* zweckmäßig, während wir von einem *photogalvanischen Effekt* sprechen, wenn es erwiesen scheint, daß die Änderung der elektromotorischen Kraft durch Lichtreaktionen verursacht wird, an denen reversible Vorgänge maßgebend beteiligt sind. Bei beiden Arten des Becquerel-Effektes kann sich der Lichtvorgang in unmittelbarer Nähe einer der Metallelektroden abspielen, ja in der Grenzfläche Metall-Lösung, wobei es sich dann um einen *Elektrodeneffekt* handelt, oder aber, es geht die für den Effekt verantwortliche Lichtreaktion im Inneren der Elektrolytlösung vor sich und verursacht so einen *Volumeffekt*. Auf diese Weise sind also vier Arten des Becquerel-Effektes zu unterscheiden und es kann wohl festgestellt werden, daß für den photovoltaischen Elektrodeneffekt und den photogalvanischen Volumeffekt zahlreichere experimentell erforschbare Beispiele anzugeben sind als für die beiden anderen Arten des Effektes.

Wir haben in einer umfangreicheren Arbeit, deren Einzelheiten an anderer Stelle mitgeteilt werden, den photogalvanischen Volumeffekt an Lösungen von Ausbleichfarbstoffen (vorwiegend Thionin), bei Anwesenheit von Thiosinamin bzw. Diäthylthiosinamin als Reduktionsmittel¹, mit Platinableitungselektrode und Kalomelbezugselektrode, näher erforscht. Bei Bestrahlung wässriger Thioninlösungen ($1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l), die $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l eines der genannten Reduktionsmittel enthielten, mit dem unzerlegten Licht einer Projektionsglühlampe (500 W), wurden bei 25° C und in CO₂-Atmosphäre Änderungen des Einzelpotentials der Platinelektrode (Redoxelektrode) im Betrage von 243 mV (Thiosinamin, Bestrahlungsdauer 18 Minuten) und 384 mV (Diäthylthiosinamin, Bestrahlungsdauer 9 Minuten) beobachtet. Das Einzelpotential der Elektrode wird (unabhängig von ihrer Größe, Form und Belichtung) um die genannten Beträge *negativer*, wobei der Farbstoff gleichzeitig vollständig ausbleicht. Verminderung der Konzentration des Reduktionsmittels vermindert auch den Effekt und nach Abblendung des Lichtes wird das Einzelpotential wieder allmählich positiver. Die *Geschwindigkeit* der Potentialsänderung (Zeitableitung) während der Bestrahlung wird gut durch die Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left[e^{-\frac{nF}{RT}(E - E_0)} + 1 \right]$$

(k = Geschwindigkeitskonstante, t = Bestrahlungszeit, E_0 = Normalpotential des Thioninsystems, E = Einzelpotential der Elektrode zur Bestrahlungszeit t) wiederzugeben, die aus der Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen ersten Grades und der Nernstschen Gleichung für Redoxpotentiale abzuleiten ist. Die Geschwindigkeitskonstante und damit auch die Geschwindigkeit der Änderung des Elektrodenpotentials ist eine lineare Funktion der Lichtintensität. Werden statt Thionin andere Ausbleichfarbstoffe (Toluidinblau, Methylenblau, Phenosafranin, Neutralrot) benutzt, so werden um so kleinere photogalvanische Effekte be-

¹ Vgl. besonders CHR. WINTHER, Z. physikal. Chem. 131, 205 (1928). – E. RABINOWITSCH, J. chem. Physics 8, 551, 560 [1940])

¹ K. WEBER, Naturwiss. 23, 849 (1935); Z. physikal. Chem. (B. 15, 18 (1931); Radiologica 1, 223 (1937). – M. MUDROVČIĆ, Z. wissenschaftl. Photogr. 26, 171 (1928).

obachtet, je negativere Normalredoxpotentiale den betreffenden Farbstoffen zukommen. Auch die *Geschwindigkeiten* der Potentialänderungen unterliegen dieser Regel und die genannten Farbstoffe bilden so

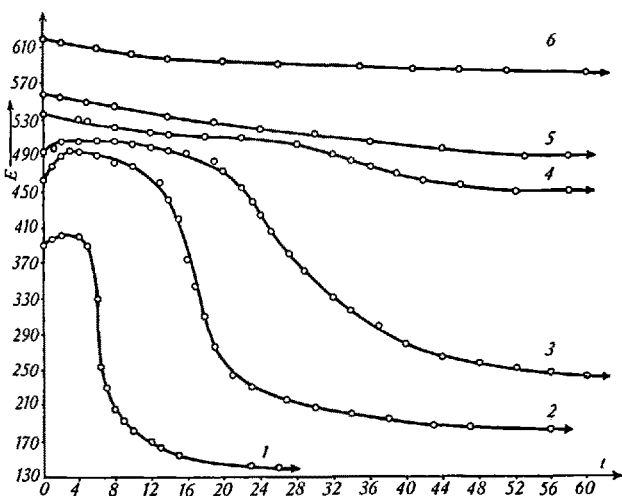


Fig. 1. Thionin-Thiosinamin- CuSO_4 . 1 Zusatzfrei; 2 CuSO_4 $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; 3 $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; 4 $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; 5 $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 6 $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. E = Redoxpotential in Millivolt bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode. t = Reaktionszeit in Minuten.

auch bezüglich des photogalvanischen Effektes eine «kinetische homologe Reihe»¹.

Zahlreiche Versuche über den Einfluß von Fremdstoffzusatz wurden durchgeführt. Eine wesentliche Änderung des Effektes bewirken vorwiegend anorganische

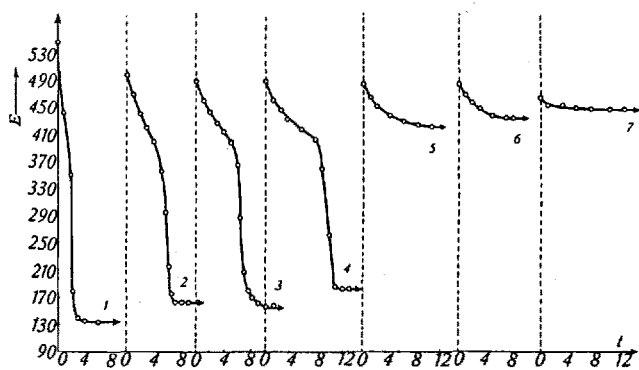


Fig. 2. Thionin-Diäthylthiosinamin-KJ. 1 Zusatzfrei; 2 KJ $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; 3 $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 4 $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 5 $2,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 6 $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 7 $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l.

und organische Oxydations- und Reduktionsmittel. Kleine Konzentrationen von Oxydationsmitteln ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuSO_4 , FeCl_3 u. a.) vergrößern den photogalvanischen Effekt, wobei Änderungen des Elektrodenpotentials bis zu 500 mV beobachtet wurden. Größere Konzentrationen derselben Zusatzstoffe bewirken jedoch eine Verminderung des Effektes und führen schließlich zu einer *Stabilisierung* des Elektrodenpotentials und des Farbstoffes dem Lichte gegenüber (Fig. 1). Reduktionsmittel wirken durchwegs nur vermindern

auf den Effekt, bzw. bei größerer Konzentration stabilisierend (Fig. 2). Das Stabilisierungspotential ist bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln immer wesentlich positiver als das Thioninpotential ohne Fremdstoffzusatz, bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln jedoch wesentlich negativer. Die Geschwindigkeiten der Potentialänderungen werden bei allen Fremdstoffwirkungen *vermindert*, wobei offenbar Beziehungen zwischen dieser *Inhibitorwirkung* und dem Stabilisierungspotential vorhanden sind. Die bekannten Gesetzmäßigkeiten der Inhibitorwirkungen¹ bei chemischen Reaktionen lassen sich auch auf den untersuchten photogalvanischen Effekt anwenden, wobei die Kenntnis des Stabilisierungspotentials einen Vorteil darstellt.

K. WEBER und E. MATIJEVIĆ

Zagreb (Jugoslawien), den 8. März 1947.

Summary

An attempt has been made to systematize the phenomena which are included by the term of "Becquerel's effect". BECQUEREL's photogalvanic effect has been thoroughly investigated on systems composed of organic redox-dyes and organic acceptors, especially regarding the speed of changes in potential and the influence of reducing and oxidizing agents. Possibilities of increasing and stabilizing the electromotor forces of the investigated photogalvanic cells have been ascertained. It has been proved that the well known rules governing inhibition of chemical reaction apply to the investigated systems.

¹ E. BAUR, Zahlreiche Arbeiten in *Helv. chim. acta*, ab 1929. – K. WEBER, Inhibitorwirkungen, Stuttgart 1938. – C. OUELLET, *Helv. chim. acta* 14, 936 (1931).

Der Typus der Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids

Untersuchungen über die Polymerisation des Vinylchlorids, welche wir vor einiger Zeit aufgenommen haben, lieferten schon einige recht aufschlußreiche Ergebnisse. Wir teilen diese im folgenden kurz mit.

Wir haben das Vinylchlorid von allen Beimengungen möglichst weitgehend befreit und zur Polymerisation in Röhren aus Jenaer Geräteglas im Hochvakuum eingeschmolzen. Zuerst stellten wir einige Versuche über die thermische Polymerisation bei 20, 50, 70, 90, 100 und 110° an. Durch Einhalten sehr sauberer Versuchsbedingungen, besonders durch sorgfältige Entfernung des Sauerstoffs, konnten wir erreichen, daß auch bei langer Versuchsdauer (bei 20° 1000 Stunden, bei 70° 300 Stunden, bei 90° 50 Stunden) keinerlei Veränderung des Monomeren eintrat. War die Entfernung des Sauerstoffs nicht so vollkommen, so entstand ziemlich rasch eine ganz leichte weißliche Trübung, die aber auch bei langer Versuchsdauer (bei 50° 500 Stunden, bei 100° 35 Stunden) sich nicht merklich verstärkte. Sie entsprach in dem Versuch bei 50° etwa einem Polymerisationsumsatz von 0,007% und konnte bei dem 100°-Versuch gewichtsmäßig überhaupt nicht erfaßt werden. Daß es sich hier tatsächlich um eine Sauerstoffwirkung handelt, wurde durch eigene Versuche mit Sauerstoffzusatz sichergestellt. Feuchtigkeitsspuren hatten keine polymerisierende Wirkung. Es sei noch erwähnt, daß bei den Proben, die lange Zeit bei höheren Temperaturen gehalten worden waren, nach der Ent-

¹ O. DIMROTH, *Angew. Chemie* 46, 571 (1932). – K. WEBER, *Z. physikal. Chemie (A)* 172, 459 (1935); (B) 30, 69 (1935). – CHOW F. BACON, *J. Amer. chem. Soc.* 57, 1437 (1935).