

## 107. Photolysen mit Zinksulfid

von Karl Gloor.

(1. VI. 37.)

Silberbromid wird durch Farbstoffe, die sich reversibel reduzieren oder oxydieren lassen, desensibilisiert<sup>1)</sup>. Dieser Effekt wird auf eine photochemische Sensibilisierung dieser Redox-Mittel durch das lichterregte Silberhaloid zurückgeführt. Dieselben photochemischen Prozesse vermag das lichterregte Zinkoxyd zu bewirken. Im Unterschied zu den Silberhaloiden wird Zinkoxyd im Licht nicht in seine Elemente zerlegt. Wohl aber geschieht solches mit Zinksulfid unter bestimmten Umständen. Auch bei diesem sind Desensibilisierungen beobachtet worden. Es musste aufschlussreich sein, zu untersuchen, ob die Desensibilisierung beim Zinksulfid denselben Gesetzen gehorcht, die für die Sensibilisierung — Desensibilisierung bei photodynamischen Farbstoffen, bei Zinkoxyd und anderen weissen Oxyden, bei Thallium(I)chlorid und Silberbromid in mannigfacher Abwandlung im Laboratorium von *E. Baur* gefunden worden sind. Diesem Gegenstand dient die folgende Untersuchung. Nebenbei ergeben sich Aufschlüsse über die Herstellung photochemisch aktiver Zinksulfid-Präparate, in denen zum Teil auch Zink durch Cadmium ersetzt und die spektrale Verschiebung des photochemisch einwirkenden Lichtes beobachtet wird. Darüber hinaus ergibt sich ein gewisser Zusammenhang mit der Herstellung von Lithoponen, die früher im Sonnenlicht Schwärzung zeigten, ein Nachteil, der durch gewisse desensibilisierende Zusätze bei neuen Lithoponpräparaten vermieden wird.

### Geschichtliches.

Die Schwärzung von Zinksulfid im Licht wurde zuerst bei den Lithoponen beobachtet. Diese, als Grundmasse für weisse Anstrichfarben verwendete, durch Ausfällen und nachheriges Glühen hergestellte Mischung von Bariumsulfat und Zinksulfid hatte, wie gesagt, früher den Fehler, bei Bestrahlung durch Sonnenlicht grau zu werden. Die Schwärzung wurde sehr bald als durch ausgeschiedenes metallisches Zink hervorgerufen erkannt, und es wurden Versuche unternommen, die Ursachen dieser unerwünschten photochemischen Erscheinung aufzuklären und lichteckte Präparate zu erhalten.

*L. Phipson*<sup>2)</sup> beobachtete, dass die Schwärzung im Dunkeln bei Luftgegenwart wieder zurückgeht, dass sie unter Glas ausbleibt, und dass sie mit Pyrogallol vertieft wird. Er beschäftigte sich mit der Aufklärung der Natur der Schwärzung, ohne bestimmt auf Zink zu schliessen.

<sup>1)</sup> Wir drucken auf ausdrücklichen Wunsch des Verfassers „desensibilisiert“, „Sensibilisierung“ usw. statt desensibilisiert, Sensibilisierung.

<sup>2)</sup> Ch. N. 43, 283 (1881); 44, 73 (1882).

*John Cawley*<sup>1)</sup> entdeckte, dass ungeglühte Zinkblende unempfindlich ist, dass zur Schwärzung von Zinksulfid Wassergegenwart erforderlich ist, und dass durch wenig Zinksulfat die Empfindlichkeit stark gesteigert wird. Er betrachtete die Schwärzung als Zink-Ausscheidung und gab zur Erzielung einer guten Lichtechtheit der Lithopone einen Zusatz von 1—5% Magnesiumhydroxyd an.

*W. J. O'Brien*<sup>2)</sup> gibt an, dass Natriumchlorid, Zinksulfat, Zinkchlorid, Cadmiumsulfat die Schwärzung von Lithoponen begünstigen, am meisten Zinksulfat. Es ist hier offenbar der Einfluss von  $Zn^{++}$ , eventuell vertreten durch  $Cd^{++}$ , zu beobachten. Der Verfasser schlägt deshalb auch Zusatz von die Bildung von unlöslichen Zink-Verbindungen begünstigenden Stoffen, wie Tonerde und Schwefel vor. Hemmend auf die Schwärzung wirken Natriumhydroxyd, Schwefelsäure, Wasserstoffperoxyd, Ozon.

*A. Eibner*<sup>3)</sup> führt die Lichtechtheit der Lithopone auf die Verunreinigung durch fremde Schwermetalle wie Pb, Tl, Cd, Sb, As, Mn, Fe, Ni, Co zurück und gibt Methoden zu deren Entfernung an. Cl' wirke nur als Katalyt.

*Mass und Kempf*<sup>4)</sup> unternahmen Versuche zur Feststellung der Zersetzungprodukte: Sie meinen, dass Schwefel als Polysulfid an Zinksulfid angelagert sei (Bräunung eines Silberbleches). Die Entschwärzung an der Luft ist Oxydation zu Zinkoxyd. Schwärzungsfähiges Zinksulfid gibt ein Krystallstrukturdiagramm.

*G. Durst*<sup>5)</sup> fand, dass Lithopone mit Celluloidlösungen als Bindemittel sehr grosse Lichtempfindlichkeit haben. Sie seien geeignet für photographische Abzüge bei Fixieren der Bilder in Salzlösungen von Edelmetallen. Leinölzusatz gibt bessere Lichtechtheit durch Abhalten der Feuchtigkeit.

Diese Untersuchungen gaben Anlass zu einer Reihe von Vorschlägen zur Herstellung lichtechter Lithopone. Patentiert wurde zum Beispiel der Zusatz von Oxydationsmitteln, wie  $BaO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ , von Alkalien, von zinkfällenden Stoffen, wie Phosphaten, Silikaten, Sulfiden, von Säuren und die Entfernung von Schwermetallen nach verschiedenen Methoden<sup>6)</sup>.

Von besonderer Art sind die neueren Patente D.R.P. 383 565 (Zusatz von  $TiO_2$ ) und D.R.P. 435 840 (Zusatz von Co). Besonders das letztere Patent hat eine endgültige Lösung des Problems gebracht. Vorgeschlagen wird der Zusatz von 0,02 bis 0,5% Co, als Metall gerechnet, auf Zn, als Sulfid gerechnet, vor der Fällung und vor dem Glühen des Lithopons, sowie Vermeidung von Chloriden während der Verarbeitung.

Bei den Lithoponen ist der Anteil von Bariumsulfat für die Schwärzung von keinerlei Bedeutung. Auch reines oder annähernd reines Zinksulfid zeigt unter denselben Bedingungen wie die Lithopone Schwärzung. Entdeckt wurde diese beim Arbeiten mit den phosphoreszierenden Zinksulfid-Präparaten, den sogenannten *Sidot*-Blenden, und zwar zuerst von *W. Hausser*<sup>7)</sup> und von *Gudden-Pohl*<sup>8)</sup>, wie *Tomaschek*<sup>9)</sup> und *P. Lenard*<sup>10)</sup> angeben. Untersucht wurde diese Schwärzung von *Herter*<sup>11)</sup>, *P. Lenard*<sup>10)</sup>, *Tomaschek*<sup>9)</sup>, *A. Schleede*<sup>12)</sup>, *A. Job*<sup>13)</sup> und *H. Platz* und *P. W. Schenk*<sup>14)</sup>.

*P. Lenard* fand, dass die *Sidot*-blende durch quarzultraviolette Licht und durch Kathoden- und Kanalstrahlen geschwärzt wird. Die Schwärzung bedarf der Gegenwart von Wasser, und zwar als Flüssigkeitsschicht auf dem Zinksulfid-Pulver; Wasserdampf allein genügt nicht. Ozon, Luft, Schwefelwasserstoff, Hydroperoxyd, Chlor entschwärzen.

1) Ch. N. 44, 51, 167 (1882); 63, 88 (1891).

2) J. phys. Chem. 19, 113 (1915).

3) Ch. Z. 44, 974 (1920); 45, 741 (1921); 47, 13 (1923); 49, 345, 370 (1925).

4) Z. angew. Ch. 35, 609 (1922); 36, 293 (1923).

5) Z. angew. Ch. 35, 709 (1922).

6) Ausführliche Behandlung dieser Patente vgl. *A. Schleede*, Z. physikal. Ch. 106, 386 (1923).

7) Diss. Heidelberg 1913, S. 9.

11) Diss. Berlin 1923.

8) Z. Physik 2, 368 (1920).

12) Z. physikal. Ch. 106, 386 (1923).

9) Ann. Physik [4] 65, 189 (1921).

13) C. r. 177, 313 (1923).

10) Ann. Physik [4] 68, 553 (1922).

14) Z. angew. Ch. 49, 822 (1936).

Die Oxydationsmittel sollen nach *Lenard* „katalytisch“ Zink und Schwefel wieder zu Zinksulfid vereinigen. Entschwärzung erfolgt auch durch Erhitzen. Ozon zersetzende Stoffe, wie Ammoniak und Formaldehyd, begünstigen die Schwärzung. Die Versuche wurden von *P. Lenard* in der sogenannten Formalinkammer, einem Raum mit Quarzfenster, der mit Formalin-Dämpfen angefüllt war, ausgeführt.

Es besteht kein Zusammenhang zwischen Phosphoreszenz und Schwärzung. Schwärzung bewirken alle Quecksilberlinien von  $334 \text{ m}\mu$  abwärts bis  $200 \text{ m}\mu$ , am stärksten wirkt die Linie  $313 \text{ m}\mu$ , dann die kürzeren, am wenigsten  $334 \text{ m}\mu$ . Alles längerwellige Ultraviolett, welches noch durch Glas geht, wirkt nicht ein. Sonnenlicht, welches Linien bis  $310 \text{ m}\mu$  enthält, wirkt hinter genügend dünnem Glas noch ein. Erstes Maximum der Phosphoreszenzerregung liegt bei  $430 \text{ m}\mu$ , zweites bei  $360 \text{ m}\mu$ . Die Stelle des Schwärzungsbeginns ( $334 \text{ m}\mu$ ) liegt bei einem Minimum der Leuchterregung. Die Schwärzung erfolgt auch bei nichtphosphoreszenzfähigem Zinksulfid.

Notwendig zur Herstellung von Zinksulfid-Präparaten, die der Schwärzung unterliegen, ist jedoch eine vorhergehende Erhitzung (Glühen). Durch genügend hohen Druck kann die Schwärzungsfähigkeit vernichtet werden. Die Zink-Ausscheidung findet nur an der Oberfläche statt und kommt bei relativ geringen Tiefen zum Stillstand.

*A. Schleede* untersuchte den Einfluss der Darstellungsbetondungen auf die Schwärzungsfähigkeit von Zinksulfid. Gefälltes, ungeglühtes Schwefelzink zeigt keine Schwärzung. Schmelzmittelfreies, geblühtes Zinksulfid zeigt nach einer Behandlung bei einer Temperatur von  $750$  bis  $850^\circ \text{C}$  (Blendestruktur) keine Schwärzung, von  $1000^\circ \text{C}$  (Blende- und Wurzitstruktur) Schwärzung, von  $1150^\circ \text{C}$  (Wurzitstruktur) noch stärkere Schwärzung im quarzultravioletten Licht. Der Wurzit ist also der Träger der Photolyse. Schmelzmittelhaltiges, geblühtes Zinksulfid zeigt nach *Schleede* auch Schwärzung im glasultravioletten Licht. Durch Auswaschen wird die Glasultraviolettempfindlichkeit aufgehoben. Es bildet sich bei der Schmelzung von Zinksulfid mit Kaliumchlorid Zinkchlorid. Die Wurzitstruktur wird mit Schmelzmitteln schon bei  $750^\circ$  erhalten.

*A. Job* versuchte die Photolysenprodukte analytisch zu bestimmen. Eine grössere Menge *Sidot*-Blende wurde im quarzultravioletten Licht belichtet und einige cg Zink durch Wasserstoff-Erwicklung mit Säure oder Lauge bestimmt. Zur Kontrolle wurde die entsprechende, aus Kupfersulfat ausgeschiedene, Menge Kupfer bestimmt. Die entsprechende Menge Schwefel bestimmte *Job* durch Auswaschen mit Tetrachlorkohlenstoff. Im Gasraum war Wasserstoff, der sich aus Wasser durch fein verteiltes Zink bei der erhöhten Reaktionstemperatur bildete, vorhanden. In der Lösung fand *Job* Zinkpentathionat.

Vor Abschluss meiner Untersuchungen erschien eine neue Abhandlung über die Verfärbung des Zinksulfids von *H. Platz* und *P. W. Schenk*. Diese Autoren untersuchten die Einwirkung von quarzultraviolettem Lichte auf Wurzit, Zinkblende und ungeglühtes Zinksulfid. Selbsthergestellte, teils phosphoreszierende, teils nicht phosphoreszenzfähige Präparate belichteten sie in Quarzgefassen unter inerter Atmosphäre (Wasserstoff, Stickstoff) bei einer Temperatur von  $60^\circ \text{C}$ . Bei Wurzit fanden sie nach einer Belichtung von 12 Stunden auf  $4,12$  Millimole Wurzit  $0,21$  Millimole schwärzendes Zink,  $0,13$  Millimole Schwefel (durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff bestimmt — zweifelhaft), in der Lösung  $0,22$  Millimole Zinksulfat und im Gasraum eine Entwicklung von  $0,86$  Millimolen Wasserstoff. Die Menge des durch Belichtung entwickelten Wasserstoffs nahm mit der Zeit zu. Zusatz von Zinkchlorid und Natriumchlorid vergrösserte die Menge des ausgeschiedenen Zinks. Bei Luftgegenwart entstand kein Zink, dafür aber eine grössere Menge Zinksulfat. Bei achtständiger Belichtung von  $600 \text{ mg}$  unechtem Lithopon schieden sich  $0,15$  Millimole Zink, bei echtem  $0,05$  Millimole Zink aus. Zwischen phosphoreszenzfähigem und nichtphosphoreszierendem Zinksulfid wurde kein Unterschied in der Schwärzungsfähigkeit festgestellt. Bei der Belichtung von Blende während 134 Stunden fanden die Autoren keine Schwärzung und in der Lösung weniger Zinksulfat. Schwache Graufärbung erhielten sie bei Zusatz von Zinkchlorid, Zinksulfat, Cadmiumsulfat, Natriumchlorid. Ungeglühtes Zinksulfid zeigt keine Verfärbung, trotzdem aber Wasserstoff-Erwicklung bei der Belichtung.

Die Verfasser versuchten anhand dieser Befunde den Chemismus der Photolyse von Zinksulfid darzustellen. Als Zwischenprodukt nehmen sie Schwefel an, der durch Hydrolyse Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff liefern soll. Der letztere soll mit Zinkion wieder Zinksulfid geben.

Zusammenfassend ergibt sich, dass Zinksulfid als Wurzit vorwiegend im quarzultravioletten Lichte Zerlegung in Zink und Schwefel zeigt. Freier Schwefel ist aber nach meiner Ansicht noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. Daneben wurde noch Auftreten von geringen Mengen Zinkion, Sulfation und Wasserstoff beobachtet. Zur Schwärzung ist die Bedeckung des Zinksulfids mit flüssigem Wasser Bedingung. — Bei Sauerstoff-Gegenwart tritt keine Zink-Ausscheidung auf; es entsteht dann Zinksulfat. — Zusatz von Zinkchlorid, Zinksulfat, Cadmiumsulfat (Natriumchlorid) begünstigt die Schwärzung; es wird dann unter Umständen auch Aktivität im Glasultraviolet beobachtet. — Anwesenheit von Kobalt verhindert die Schwärzung. — Bei Blende wurde keine oder nur unter Einfluss von Zink- oder Cadmium-Salzen spurenweise Schwärzung beobachtet. — Bei ungeglühtem Zinksulfid trat nie Schwärzung auf. — Die Photolyse ist nicht von der Phosphoreszenz abhängig.

Beschreibungen der Darstellung von Zinksulfidpräparaten, die zur photochemischen Untersuchung kamen, finden sich bei *Tomaschek*<sup>1)</sup>, *E. Tiede* und *A. Schleede*<sup>2)</sup>, *A. Schleede*<sup>3)</sup>, *H. Platz* und *P. W. Schenk*<sup>4)</sup>. Von grösster Bedeutung ist die Reinigung der Ausgangsmaterialien. Die Erhitzung auf ca. 1000° muss unter Ausschluss von Luftsauerstoff erfolgen.

*A. A. Guntz*<sup>5)</sup> beobachtete, dass Ersatz von Zink durch Cadmium in den ZnSCu-Phosphoren das Anregungsgebiet der Phosphoreszenz, wie auch das Emissionsgebiet im Verhältnis zur Steigerung des Cadmium-Gehaltes nach der längerwelligen Seite des Spektrums verschiebt. Es war naheliegend zu fragen, ob das photochemische Anregungsgebiet auf dieselbe Weise nach der längerwelligen Seite wandert.

### Versuche.

#### 1. Die Zinksulfidpräparate.

Zur Verwendung kamen folgende Zinksulfidpräparate: A. Die im Handel erhältliche, grünphosphoreszierende Zinkblende von *Schuchardt-Görlitz*, hier *Sidot*-Blende genannt. Die Blende ist feinkörnig, phosphoresziert sehr stark; ihre Eigenfarbe ist weiss, sie erscheint aber im Tageslicht grünlich. Beim Auslaugen mit Wasser zeigt die Waschlösung leichte Chlorionen-Reaktion. Eine andere, bedeutendere Menge an Zusatzstoffen wurde nicht gefunden. Die grüne Phosphoreszenz ist bedingt durch die Anwesenheit von Kupferspuren.

<sup>1)</sup> Ann. Physik [4] **65**, 189 (1921).

<sup>2)</sup> B. **53**, 1721 (1920).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. **106**, 37, 389 (1923).

<sup>4)</sup> Z. angew. Ch. **49**, 822 (1936).

<sup>5)</sup> C. r. **177**, 479 (1925).

B. Nichtphosphoreszierende, selbsthergestellte Präparate.

a) ungeglühte:

1) Zinkoxyd und Natriumsulfid werden miteinander verrieben und als Brei verwendet.

Zinkoxyd *Kahlbaum*: Farbe des ZnS rein weiss.

Zinkoxyd *Siegfried*: Farbe des ZnS schwach grau.

Zinkoxyd D.A.B.V.: Farbe des ZnS schwach grau.

Natriumsulfid p. a. *Kahlbaum* wurde als 0,95-n. Lösung, welche unter Wasserstoff-Atmosphäre gegen Luftsauerstoff geschützt war, verwendet.

2)  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  p. a. *Kahlbaum* wird in Lösung mit wenig Natriumsulfid versetzt, drei Stunden auf dem Wasserbad digeriert und filtriert. Dann wird die Lösung mit einer gewissen Menge Natriumcarbonat p. a. *Kahlbaum* versetzt, so dass die Fällung mit Schwefelwasserstoff (aus Natriumsulfid p. a. *Kahlbaum* und reiner Salzsäure entwickelt, durch mehrere Waschflaschen mit Glasfrittenfilter mittelst destilliertem Wasser gereinigt) nicht vollständig erfolgt, verhindert durch die steigende Säuerung. Während der Fällung und anschliessend noch während drei Stunden wird der Niederschlag auf dem Wasserbad digeriert. Das Zinksulfid wird dann abfiltriert, bis zum Verschwinden der Sulfid- und Sulfat-Reaktion mit Wasser gewaschen und vorsichtig bei  $110^\circ$  getrocknet. Auf dieselbe Weise wurden Zinksulfid und Cadmiumsulfid, welche später geeglüht wurden, hergestellt. Zum Teil wurden die Sulfide auch mit synthetisch hergestelltem Schwefelwasserstoff gefällt, hatten aber keinen Vorzug vor den andern. Die auf diese Weise erhaltenen Sulfide sind sehr feinpulverig und geben mit Wasser sehr feine Suspensionen. Die Flotte enthält keine löslichen Bestandteile in analytisch fassbarer Menge.

b) geeglühte Präparate:

Die Erhitzung der Sulfide erfolgte in einem Kryptolofen (Kohlenwiderstandsofen) eigener Konstruktion. Die Sulfide wurden in einen Platintiegel gegeben und dieser in einen Porzellantiegel, welcher wieder in einem grösseren unglasierten Porzellantiegel stand, gestellt. Zwischen die beiden Tiegel wurden ein paar Krystalle mehrfach umkrystallisierten Schwefels gegeben. Alles wurde von einem Graphittiegel umgeben, mit Platin- und Porzellandeckel zudeckt und in den Tonbecher des Kryptolofens verbracht. Die Luft wurde mit gereinigtem Stickstoff aus dem geschlossenen Ofenraum verdrängt. Temperaturmessung mit Thermoelement. Die elektrische Heizung des Kryptolofens wird so geregelt, dass die Höchsttemperatur innert vier Stunden erreicht wird. Die Abkühlungsdauer beträgt wieder vier Stunden. Die geeglühten Präparate wurden fein zerrieben. Es wurde nicht auf phosphoreszente Präparate hingearbeitet.

Folgende Präparate wurden hergestellt: vergleiche Tabelle 1, S. 858.

2. *Lichtquellen, Versuchsanordnung, Belichtungsgefässe, Einfüllleinrichtung.*

Als Lichtquellen dienten die Sonne, eine Tausendwatt-Osramlampe in einen Scheinwerfer eingebaut, eine Quarzquecksilbertauchlampe, deren Bogen mit Gleichstrom von 2,8 Amp. bei 52 Volt brannte, und eine Wechselstromquarzlampe mit Reflektor, die mit 2,25 Amp. bei 272 Volt brannte. Die erstere Ultraviolettlampe tauchte in ein Wasserbad ein, die Bestrahlung erfolgte seitlich; bei der letzteren Lampe von oben ins Wasser hinein. Die Abstände von den Ultraviolettquellen bis zur Mitte der Belichtungsgefässe waren bei der Gleichstromlampe 6 cm, bei der Wechselstromlampe 36 cm. Sie waren so abgestimmt, dass in den Belichtungsgefässen in beiden Fällen gleiche Lichtintensitäten herrschten, welche geprüft wurden durch Erzielung gleicher Schwärzungsgrade in gleichen Zeiten. Die Belichtungsgefässe waren bei der Tauchlampe auf eine Drehscheibe, bei der Reflektormasse auf einen Schütteltisch montiert zur Erzielung einer guten Mischung und Suspension des Zinksulfids mit Wasser. Gefässe und Halter tauchten in grosse Wasserbäder ein, die von kaltem Wasser durchflossen waren, das Sommer und Winter eine Temperatur des Reaktionsgebietes zwischen 10 und  $12^\circ$  C garantierte.

Tabelle 1.

Herstellung der geglühten Zinksulfid- beziehungsweise Cadmiumsulfid-Präparate.

No.	Zusammensetzung in Grammen	Glüh- temp. in °C	Glüh- dauer in Stdn.	Eigenschaften
1	ZnS	700	4	weiss, nicht gesintert
2	ZnS	1000-1020	1	weiss, nicht gesintert
3	ZnS	1000-1020	1½	weiss, nicht gesintert
4	ZnS	1050-1070	1½	weiss, gut gesintert, körnig
5	ZnS	1070-1100	1	weiss, gesintert
6	5 ZnS + 1 NaCl	700	4	weiss, schwach gesintert
7	5 ZnS + 1 NaCl	1000-1020	½	weiss, leicht gesintert
8	10 ZnS + 0,2 CaF <sub>2</sub>	1000	1½	weiss, gesintert
9	6 ZnS + 1,5 CdS	1000	1	leicht gelb, nicht gesintert
10	6 ZnS + 3 CdS	1000	1	gelblich, wenig gesintert
11	5 ZnS + 5 CdS	1000	1	rötlichgelb, gut gesintert, sehr hart
12	CdS	1000	1	rötlichgelb, gesintert
13	5 ZnS + 1 NaCl + 0,0001 Cu	1000-1030	½	weiss, gesintert, nicht phosphoreszenzfähig
14	10 ZnS + 0,1 CaF <sub>2</sub> + 0,1 MgF <sub>2</sub> + 0,0001 Cu	1070	1	weiss, geschmolzen, nicht phosphoreszenzfähig

Die Reaktionsgefässe bestanden zum Teil aus Glas, zum Teil aus Quarzglas. Die Glasgefäße in Reagenzglasform hatten einen Durchmesser von 4 cm und eine Länge von 15 cm und waren mit eingeschliffenem Stopfen mit Hahn und Kapillaransatz versehen. Die Quarzgefässe<sup>1)</sup> von derselben Form mit 3 cm Durchmesser und 12 cm Länge waren aus schönem, klaren und beinahe blasenfreien Quarzglas hergestellt und mit einem eingeschliffenen Aufsatz mit Hahn aus Glas versehen. Die Schmierung der Schlitte und Hähne erfolgte mit einem Spezialfett<sup>2)</sup>, das eine sehr gute Hochvakuumdichtung bei sehr sparsamem Auftragen ermöglichte. Eintreten von Fett in den Reaktionsraum konnte auf diese Weise fast gänzlich ausgeschlossen werden. Das Einfüllen erfolgte mittelst folgender Apparatur: siehe Fig. 1.

Das Zinksulfid wurde in die Belichtungs-Gefässe eingefüllt und der Reaktionsraum mittelst einer Hochvakuumpumpe evakuiert. Dabei wurden die Gefässe in siedendes Wasser gestellt. Diese Operation hat sich als notwendig ergeben, weil das Zinksulfid hartnäckig schädliche Gasreste adsorbiert. Unterdessen wurde in der Bürette oberhalb der Belichtungsgefässe das Wasser (über Ätzbarit redestilliertes Aqua dest.), beziehungsweise die Lösungen am Wasserstrahlvakuum ausgekocht. Nach 15 Minuten Auspumpen von Flüssigkeit und Zinksulfid wurde, nach Ablesen des Volumens der Flüssigkeit, diese ins Belichtungsgefäß eingelassen, nochmals kurz am Wasserstrahlvakuum zum Sieden gebracht und dann die Gefässe sofort in die Kaltwasserröhre gebracht.

Bei den Versuchen mit Messung der Gasabsorption bei der Belichtung wurden die evakuierten Gefässe mit dem entsprechenden Gas gefüllt und mit einer Quecksilberbürette von 10 cm<sup>3</sup> verbunden. Genaue Thermometer gestatteten Bestimmung von Wasser- und Lufttemperaturen. Dazu gehörte jeweils noch je eine Barometerablesung.

<sup>1)</sup> Hergestellt von der Firma W. N. Gerber & Co., Zürich.

<sup>2)</sup> Everett's Tab Lubricant, Everett, Sanwick, England.

3. Belichtung von ungeglühtem Zinksulfid.

Es wurden einige Versuche mit ungeglühten Zinksulfid-Präparaten durchgearbeitet. Zinksulfid aus Zinkoxyd und Natriumsulfid, wobei zum Teil Zinkoxyd, zum Teil Natriumsulfid im Überschuss waren, zeigte weder im Sonnenlicht oder Osramlampenlicht noch an der Quecksilberlampe, weder hinter Glas noch Quarz Schwärzung. Leicht gefärbte Zinksulfide waren nicht wirksamer. Dasselbe Ergebnis gab das aus Zinksulfat gefällte reine Zinksulfid. Zusatz von reduzierenden Reagenzien wie Formaldehyd und Glucose ergaben keinen Einfluss auf die Schwärzungsfähigkeit.

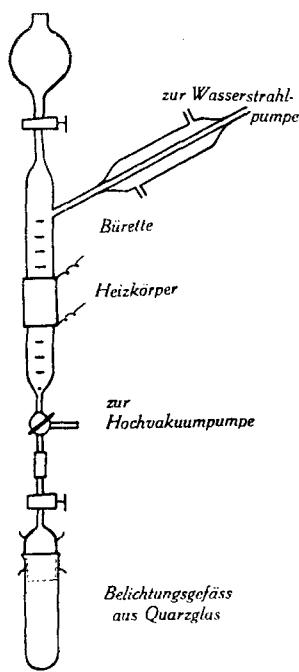


Fig. 1.

Belichtungen in Acetat-Essigsäure-Pufferlösungen (bei  $p_H$  6,22; 5,9; 5,6; 5,0 und 4,1) ergaben auch keine Schwärzung. In den luftfreien belichteten Systemen mit reinem Zinksulfid zeigte die Flotte keine Reaktion auf Zink- und Sulfationen, auch keine Wasserstoff-Entwicklung. Im lufthaltigen System liess sich Zinksulfat in Spuren nachweisen.

Diese Befunde stimmen im allgemeinen mit den Angaben der Literatur überein. Ungeglühtes Zinksulfid zeigt keine Photolyse und kein Auftreten von Zink. Eine messbare Wasserstoffentwicklung, wie sie *H. Platz* und *P. W. Schenk* gefunden haben, scheint erst bei erhöhter Temperatur von  $60^\circ$  aufzutreten.

4. Versuche mit geglühten Zinksulfid-Präparaten im luftfreien System.

Der grösste Teil der Versuche wurde mit der käuflichen *Sidot*-Blende von *Schuchardt-Görlitz* vorgenommen. Bei Belichtung einer Suspension dieses Präparates in Wasser in evakuierten Glasgefässen zeigte sich weder nach achtstündiger Sonnenbelichtung, noch nach einwöchiger Bestrahlung mit einer Quarzlampe Schwärzung; desgleichen trat keine Wasserstoffbildung auf. Hinter Pyrexglas war eine

leichte Graufärbung der am Glase haftenden Zinksulfidpartikel zu beobachten. Dagegen erleidet in evakuierten Quarzgefässen die *Sidot*-Blende unter Wasser bei Bestrahlung mit der Quarzlampe intensive Schwärzung (Ansatz: 0,5 g *Sidot* und 30 cm<sup>3</sup> kohlendioxydfreies destilliertes Wasser). Bei der für meine Versuche normierten Belichtungsintensität wurde die *Sidot*-Blende nach zwei Stunden leicht grau und war nach ungefähr zehn Stunden tief schwarz. Die Phosphoreszenz verschwindet dabei fast vollständig. Die geschwärzte *Sidot*-Blende kann mit Jod oder verdünnter Säure wieder entfärbt und von neuem geschwärzt werden. Auch Behandlung mit Luft entschwärzt die *Sidot*-Blende, und zwar im Dunkeln langsam, im Lichte der Quecksilberlampe schneller. Das Filtrat von der geschwärzten Suspension zeigte keine Reaktion auf Sulfid, Sulfat oder Zinkionen. Spurenweiser Verbrauch von Jod röhrt wahrscheinlich von nicht filtrierbar kleinen Zink-Partikelen her. Bei längerem

Stehenlassen der geschwärzten *Sidot*-Blende unter Wasser in evakuiertem Gefäss zeigte sich Entwicklung von einzelnen Gasblasen (Wasserstoff), und es gelingt dann, Spuren von Sulfat- und Zinkionen nachzuweisen. Das Filtrat von mit Sauerstoff entschwärzter *Sidot*-Blende zeigte Anwesenheit von Zinksulfat.

Eine Versuchsreihe mit der *Sidot*-Blende diente zur quantitativen Bestimmung der Menge des ausgeschiedenen Zinks, und zwar sowohl eines Endwertes wie auch des zeitlichen Verlaufs der Schwärzung. Die Menge Zink wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt.

Analyse. 1. Volumetrische Messung des durch Umsatz von Zink mit Säure entwickelten Wasserstoffs: 0,5 g *Sidot*-Blende werden belichtet und nach vollständiger Schwärzung in einen Rundkolben gegeben. Die Luft wird durch Kohlendioxyd verdrängt, in den Zersetzungskolben Schwefelsäure gegeben und das abziehende Gas in einem besonders kleinkalibrierten Azotometer über Kalilauge aufgefangen. Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff werden absorbiert, und das verbleibende Volumen misst die Menge Wasserstoff. Diese Methode hatte grosse Fehlerquellen und gab nur annähernd richtige Resultate.

2. Die geschwärzte *Sidot*-Blende wird mit Gold(III)chlorid-Lösung geschüttelt, wobei sich eine dem Zink entsprechende Menge Gold ausscheidet. Es wird gründlich gewaschen und das Gold nach den üblichen Methoden der Probierkunde bestimmt.

3. Auf gleiche Weise wird das Zink mit Kupfersulfat umgesetzt (die schwarze Farbe des Zinks schlägt in eine rötlich-braune Färbung um) und das auf dem Zinksulfid niedergeschlagene Kupfer, das in Lösung verbleibende Kupfer und das in Lösung gegangene Zink bestimmt. Die Bestimmung von Kupfer erfolgte auf jodometrischem Wege. Man erzielt so Resultate, die innerhalb der Fehlergrenzen gut unter sich und mit den Gold-Bestimmungen übereinstimmen.

4. Die weitaus bequemste und rascheste Bestimmung des Zinks ist die Messung des Jodverbrauches bei der Entschwärzung. Zur geschwärzten *Sidot*-Blende wird 0,01-n. Jod-Lösung gegeben und längere Zeit umgerührt. Darauf wird der Jod-Überschuss mittelst 0,01-n. Thiosulfat aus einer Mikrobürette zurücktitriert. Die Methode gibt überraschend gut mit den andern übereinstimmende Resultate.

Für den Endwert (= Sättigungswert) der Schwärzung wurde erhalten: siehe Tabelle 2.

Tabelle 2.

Sättigungswert an ausgeschiedenem Zink bei der *Sidot*-Blende.

No.	g Zn pro 1 g <i>Sidot</i> -Blende	Stunden Belichtung	Art der Bestimmung
1	0,0100	24	als H <sub>2</sub>
2	0,0082	24	als Au
3	0,0079	12	als Au
4	0,0085	48	als Cu
5	0,0082	48	als Cu
6	0,0083	24	als Cu
7	0,0085	24	als Cu
8	0,0080	15	als Cu
9	0,0078	24	als J <sub>2</sub>
10	0,0076	12	als J <sub>2</sub>
Mittel	0,0083		

Die Sättigung an ausgeschiedenem Zink kommt dadurch zu stande, dass der an der Oberfläche der Zinksulfidkrystalle haftende schwarze Belag von Zink die einwirkende Strahlung abschirmt.

Für den zeitlichen Verlauf der Schwärzung ergibt sich folgendes: vergleiche Tabelle 3 und Fig. 2.

Tabelle 3.  
Zeitlicher Verlauf der Schwärzung.

No.	Stunden Belichtung	mg Zn pro 1 g ZnS	Farbe
1	½	0,1	weiss
2	1	0,4	weiss
3	2	1,2	sichtbar grau
4	3	2,1	leicht grau
5	4	3,8	grau
6	7	6,5	grau-schwarz
7	10	7,4	schwarz
8	15	8,0	schwarz
9	24	8,3	schwarz
10	48	8,5	schwarz

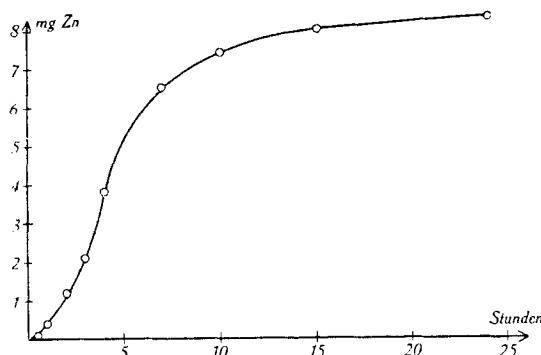


Fig. 2.

Die Bestimmung des dem Zink entsprechenden Schwefels wurde durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff versucht. Es war jedoch nicht möglich, auf diese Weise ein einwandfreies Ergebnis zu erhalten. Wohl entstand ein geringer Rückstand beim Abdampfen des Lösungsmittels. Er konnte jedoch nicht mit Bestimmtheit als Schwefel angesprochen werden. Stöchiometrisch ist es immer zu wenig. Nach Analogien in der Schwefelchemie erscheint es überhaupt unwahrscheinlich, dass der Schwefel in löslicher Form auftritt; er lagert sich eher als Polysulfid an Zinksulfid an oder ist sonst von unlöslicher Art. Da die Bestimmung des Schwefels, welche wohl durch ausgeklügelte Sublimationsmethoden durchführbar wäre, für meine

Untersuchungen nicht von ausschlaggebender Bedeutung war, blieb sie dahingestellt.

Dass aber stöchiometrische Mengen Schwefel entstehen, beweisen vielleicht folgende Versuche: Die *Sidot*-Blende wurde bis zum Sättigungswert geschwärzt, dann mit Luft im Dunkeln wieder entschwärzt und die dabei entstehende Menge Sulfat bestimmt. Es wurde erhalten: siehe Tabelle 4.

**Tabelle 4.**  
Bestimmung des Schwefels als Sulfat nach der Entschwärzung.

No.	g S zu $\text{SO}_4''$ oxydiert	entspricht g Zn (berechnet) <sup>1)</sup>
1	0,0034	0,0070
2	0,0036	0,0074

**Tabelle 5.**  
Versuche über die Schwärzung der selbst hergestellten Präparate.

No.	Zusammensetzung	Glüh-temp. °C	Zeitlicher Verlauf der Schwärzung		Endwert der Schwärzung	
			Stdn.	Farbe	Stdn.	g Zn pro 1 g ZnS
1	ZnS	700	24	weiss	24	0
2	ZnS	1000–1020	1½ 4½	grau schwarz	8	0,0079
3	ZnS	1000–1020	1½ 4	grau schwarz	8	0,0081
4	ZnS	1050–1070	½ 3	stark grau tief schwarz	8	0,0086
5	ZnS	1070–1100	½ 2	grauschwarz schwarz	8	0,0132
6	5 ZnS + 1 NaCl	700	24	weiss	24	0
7	5 ZnS + 1 NaCl nicht ausgewaschen	1000–1020	½ 2½	grau schwarz	8	0,0082
	ausgewaschen		3 5	schwach grau grau	8	0,0033
8	10 ZnS + 0,2 CaF <sub>2</sub> nicht ausgewaschen	1000	½ 2½	grau schwarz	8	0,0080
	ausgewaschen		3 7	weiss grau	8	0,0040
9	6 ZnS + 1,5 CdS	1000	1 3	bräunl.-grau braun-schwarz	8	0,0211
10	6 ZnS + 3 CdS	1000	24	gelbl.-grau	24	0,0040
11	5 ZnS + 5 CdS	1000	24	rötl.-gelb	24	0
12	CdS	1000	24	rötl.-gelb	24	0

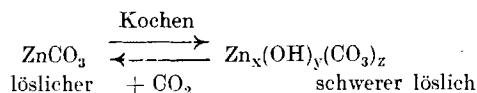
<sup>1)</sup> Die in Tabelle 4 berechnete Menge Zink entspricht dem „Sättigungswert“ aus Tabelle 2.

Tabelle 5 zeigt die Effekte, die an selbsthergestellten Präparaten erzielt wurden. Die reinen, bei  $700^{\circ}$  geglühten Zinksulfid-Präparate schwärzten sich nicht. Bei ca.  $1000^{\circ}$  geglüht schieden sie gleiche, bei höheren Temperaturen geglüht grössere Mengen Zink aus, als die *Sidot*-Blende. Die Ausscheidung erfolgte rascher, was wohl mit der feineren Zerteilung und dadurch besseren Lichtabsorption der Aufschwemmung zusammenhängt. Präparate mit Schmelzzusatz von Natriumchlorid und Fluoriden zeigten nicht ausgewaschen ein wenig stärkere Schwärzung, ausgewaschen auffallenderweise nur geringe Zinkausscheidung.

Zusatz von Cadmiumsulfid bewirkte bei geringen Mengen eine Steigerung, bei nur wenig grösseren Mengen eine vollständige Unterdrückung der Schwärzung. Cadmiumsulfid zerfällt nicht in Cadmium und Schwefel, auch nicht im sichtbaren Licht.

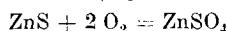
#### 5. Belichtung bei Anwesenheit von Kohlendioxyd.

Kohlendioxyd entfärbte geschwärzte *Sidot*-Blende. Wurde dieses Gas vor der Belichtung eingefüllt, so entstand gar keine Schwärzung im Licht. In der Flotte waren dann Carbonat- und Zinkionen vorhanden. Diese Lösung wurde beim Kochen trübe, beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder klar, gemäss:



#### 6. Versuche mit sauerstoffhaltigen Systemen.

Bei der Anwesenheit von Luft wurde  $\frac{1}{5}$  des Gases, also der Sauerstoff, verbraucht, und es entstanden Sulfat- und Zinkionen in stöchiometrischem Verhältnis, gemäss:



Diese Reaktion geht in reinem Sauerstoff schneller vor sich als in Luft. Zum Beleg dieser Verhältnisse dient Tabelle 6.

Tabelle 6.

Bestimmung des stöchiometrischen Verhältnisses beim Umsatz  $\text{ZnS} + 2 \text{O}_2 = \text{ZnSO}_4$ .

g <i>Sidot</i> - Blende	Gas- raum	Belich- tung in Stdn.	mg S zu $\text{SO}_4^{2-}$ oxy- diert	mg Zn..	cm <sup>3</sup> $\text{O}_2$ ver- braucht	m Mol S	m Mol Zn	m Mol ZnS	m Mol $\text{O}_2$			
1,000	Luft	96	16,0	30,9	23,0	0,50	0,47	0,48	1,03			
1,000	Luft	96	16,5	32,4	23,5	0,51	0,49	0,50	1,05			
0,500	O <sub>2</sub>	36	23,5	49,7	33,7	0,73	0,76	0,75	1,50			
0,500	O <sub>2</sub>	38	24,0	53,0	36,3	0,75	0,81	0,79	1,62			
stöchiometrisches Verhältnis:						1	:	1	:	1	:	2

Der zeitliche Verlauf der Photolyse von Zinksulfid zu Zinksulfat ergibt sich aus Tabelle 7 und Fig. 3.

Tabelle 7.

Volumetrische Messung des bei der ungehemmten und mit  $\text{CoSO}_4$  gehemmten Oxydation von Zn zu  $\text{ZnSO}_4$  verbrauchten Sauerstoffs.

Beleuchtung	0,5 g Sidot-Blende allein	0,5 g Sidot-Blende + $\text{CoSO}_4$ -Lösung 1 g/L	0,5 g Sidot-Blende + $\text{CoSO}_4$ -Lösung 0,1 g/L	0,5 g Sidot-Blende + $\text{CoSO}_4$ -Lösung 0,01 g/L
	Stunden	cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> absorbiert	cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> absorbiert	cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> absorbiert
½	0,1	0,1	0,05	0,05
1	0,4	0,3	0,2	0,1
1 ½	0,9	0,7	0,55	0,4
2	1,4	1,2	1,0	0,8
3	2,65	2,15	1,6	1,05
4	3,7	2,9	2,0	1,4
5	4,75	3,85	2,6	1,85
6	5,8	4,65	3,6	2,1
8	8,05	6,0	4,2	2,8
10	10,3	7,2	5,4	3,25
15	15,1	11,4	8,0	5,2
20	19,75	15,0	10,3	7,6
25	26,05	18,4	13,4	9,0
30	30,4	22,6	16,0	10,6

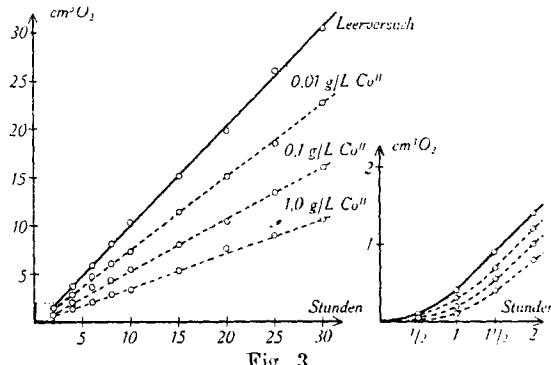


Fig. 3.

Die Kurve verläuft linear, nach Einstellung eines Stationärzustandes in den zwei ersten Stunden. Bevor nicht alles Zinksulfid aufgelöst ist, kommt die Reaktion nicht zum Stillstand. Wird Sauerstoff nicht nachgefüllt, so beginnt nach seinem vollständigen Verbrauch die Schwärzung, welche in der bekannten Weise verläuft.

Bei 48-stündiger Belichtung an der Osramlampe der luft-, beziehungsweise sauerstoffhaltigen Systeme wird kein Sulfat gebildet. Messungen der Sauerstoff-Absorption ergeben in diesem Falle Be-

stätigung des Ausbleibens irgend einer Oxydationsreaktion. Auch Zusatz von Eosin als Sensibilisator hat keine Wirkung.

Über die Versuche mit Kobaltsulfat siehe weiter unten, Abschnitt 8.

*7. Desensibilisierung der Photolyse von Zinksulfid mit Farbstoffen.*

C. Neuweiler<sup>1)</sup> und J. Böhi<sup>2)</sup> zeigten, dass gewisse Farbstoffe bei der Belichtung mit Zinkoxyd als Sensibilisator ausgebleicht werden. Des weiteren zeigte V. Sihvonen<sup>3)</sup>, dass Silberbromid durch Phenosafranin desensibilisiert wird, indem die Zersetzung des Silberbromids durch den Desensibilisator herabgesetzt wird. Es war nun meine hauptsächliche Aufgabe, dieselben Effekte mit Zinksulfid als Sensibilisator zu erzielen. Folgende Farbstoffe kamen zur Anwendung: siehe Tabelle 8.

Tabelle 8.  
Verwendete Farbstoffe.

Name	Formel
Methylenblau B ZnCl <sub>2</sub> -frei (Kahlbaum)	
Phenosaftranin (M. L. u. B. Höchst)	
Alizarindirektgrün G (Kahlbaum)	
Janusgrün (Kahlbaum)	

<sup>1)</sup> Z. wiss. Phot. **25**, 186 (1928).

<sup>2)</sup> Helv. **12**, 121 (1929).

<sup>3)</sup> Z. wiss. Phot. **25**, 1 (1927).

**Tabelle 9.**  
Belichtungsversuche mit Methylenblau (Mbl.) und Phenosafranin (Phen.).

Lampe	Sensibilisator 0,3 g	Farbstoff			Beginn der Schwarzung nach Stunden	Aufhellung $\alpha \mathfrak{f}^{1/5_0}$ der ursprünglichen Färbung nach Stunden	Rückbildung des Farb- stoffes mit Luft in %	Bemerkung
		Name	Menge mg	Konzen- tration mg/L				
Hg	Sidol-Blende	—	—	—	2	—	—	—
"	—	Mbl.	0,1	3,3	—	in 24 Std. keine Aufhellg.	—	—
"	Sidol-Blende	Phen.	0,1	3,3	—	“ 24 ”	“ ”	—
"	"	Mbl.	5,0	166,7	keine Schwarzung	“ 24 ”	1% „	100
"	"	"	1,0	33,3	9	“ 24 ”	9½	32
"	"	"	0,1	3,3	5½	7	7	33
"	"	"	0,1	3,3	5½	7	7	35
"	"	"	0,05	1,7	2½	3	3	30
"	"	"	0,03	1,0	2	2	2	31
"	"	"	1,0	33,3	12	12½	60	Zusatz 0,1-n. Glucose
"	"	"	1,0	33,3	15	16	83	Zusatz 0,1-n. Phenylhydrazin
"	"	Phen.	1,0	33,3	14	12	12	41
"	"	"	0,1	3,3	12	10	10	40
"	"	"	0,1	3,3	12	10	10	38
Osram	"	Mbl.	0,1	3,3	keine Schwarzung	in 24 Std. keine Aufhellg.	—	—
Hg	ZnS gefällt	"	0,1	3,3	” ”	keine Aufhellung	—	—
Osram	ZnS gefällt	"	0,1	3,3	” ”	” ”	” ”	—
Hg	ZnS bei 700° geglättet	"	0,1	3,3	” ”	” ”	” ”	—
Osram	ZnO	"	0,1	3,3	” ”	1	1	77
Hg	ZnO	"	0,1	3,3	—	—	—	—
Hg	ZnS gefällt	Phen.	0,1	3,3	—	—	—	79
Osram	ZnO	"	0,1	3,3	keine Schwarzung	keine Aufhellung $\frac{1}{2}$ in 24 Std. 2%	—	99
Hg	ZnO	"	0,1	3,3	—	in 12 Std. 50%	70	in Übereinstimmung mit C. Neuweller

### A. Methylenblau und Phenosafranin.

Die Systeme *Sidot*-Blende plus Farbstofflösungen verschiedener Konzentrationen wurden zur Belichtung gebracht, die Aufhellung der Lösungen kolorimetrisch gemessen und der Beginn der Schwärzung beobachtet. Die entfärbten Lösungen wurden mit Luft oxydiert und wieder kolorimetriert, vergleiche Tabelle 9.

Den zeitlichen Verlauf der Ausbleichung zeigen Tabelle 10 und Fig. 4.

Tabelle 10.

Zeitlicher Verlauf der Ausbleichung von Methylenblau und Phenosafranin.

Be- lichtung in Stunden	Methylenblau 3,33 mg/L	Methylenblau 1,00 mg/L	Phenosafarin 3,33 mg/L
	Bleichung in %	Bleichung in %	Bleichung in %
½	23	58	06
1	49	89	13
1 ½	75	97	18
2	92	98	25
		Beginn der Schwärz.	
3	96		39
4	—		50
5	97		62
6	Beginn der Schwärz.		75
7	98		86
8			95
9			98
10			99
11			—
12			Beginn der Schwärz.

△ Schwärzungsbeginn

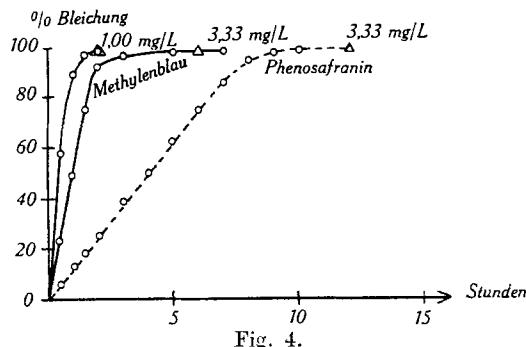
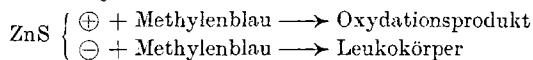


Fig. 4.

Die Versuche zeigen, dass Zinksulfid als Sensibilator an Methylenblau folgende Photolyse bewirkt:



Hand in Hand mit der Bleichung des Methylenblaus haben wir Hemmung der Schwärzung des Zinksulfids. Es findet also eine Desensibilisierung des Zinksulfids statt<sup>1)</sup>. Wenn die ausgebleichten Farbstofflösungen an der Luft regeneriert werden, erhält man beim Methylenblau 32 %, bei Phenosafranin 40 % der ursprünglichen Farbstoffmenge zurück. Zu erwarten wäre eigentlich zur Hälfte Reduktion und zur Hälfte Oxydation, aber der Leukokörper wird offenbar wieder oxydiert. Mit Zinkoxyd als Sensibilisator wurde nach Neuweiler im sichtbaren Licht beim Methylenblau 20 % oxydiert und 80 % reduziert. Dort wurden zur Oxydation mehr Valenzen verbraucht. Es entsteht Sulfat. Das gleiche gilt für meine Versuche. Der quantitative Unterschied kommt daher, dass der Leukokörper in meinen Belichtungen von neuem anodisch über die Methylenblau-Stufe hinaus oxydiert wird.

Mit *Sidot*-Blende wurde im sichtbaren Licht keine Ausbleichung beobachtet. Nur diejenigen Zinksulfid-Präparate, welche für sich allein im Licht Schwärzung erleiden, vermögen Farbstoffe zu bleichen, d. h. zu sensibilisieren, wobei die Zinksulfide selbst desensibilisiert werden.

Im ternären System: *Sidot*-Blende plus Methylenblau plus Glucose oxydieren nur noch 40 % Methylenblau und es werden 60 % Methylenblau aus der Küpe zurückerhalten. Im entsprechenden System mit Phenylhydrazin (statt Glucose) werden nur 17 % Methylenblau oxydiert. Dafür werden Glucose beziehungsweise Phenylhydrazin oxydiert.

Der Fortschritt der Bleichung ist bei genügend grosser Konzentration an Farbstoff proportional der Zeit. Bei geringen Mengen Farbstoff tritt Konkurrenz zwischen Bleichung des Farbstoffs und Schwärzung der Blende ein. Die Bleichung geht bis zum völligen Verbrauch des Farbstoffs. Die Schwärzung beginnt, bevor aller Farbstoff verschwunden ist. Methylenblau wird viel rascher gebleicht als Phenosafranin.

Mit Zinkoxyd als Sensibilisator wurde nach C. Neuweiler Phenosafranin gar nicht angegriffen. Der Grund ist, dass das Phenosafranin schwerer reduziert wird. Reduktionspotential (in normaler Säure) von Phenosafranin ist  $\epsilon_h = + 0,15 \text{ V}$ , von Methylenblau  $\epsilon_h = + 0,41 \text{ V}$ . Umgekehrt lässt sich der Leukokörper von Phenosafranin leichter oxydieren als derjenige von Methylenblau.

#### B. Alizarindirektgrün und Janusgrün.

Diese Farbstoffe bilden durch milde Reduktion neue Farbstoffe, die nicht mehr durch Oxydation in das Ausgangsprodukt übergeführt werden können. Weitere Reduktion führt zu farblosen Produkten.

<sup>1)</sup> Methylenblau allein zeigt keine Ausbleichung im luftfreien System.

Diese aufeinander folgenden Veränderungen werden mit Zinkoxyd als Sensibilator im ternären System (mit anodischem Depolarisator) beobachtet. Es war zu prüfen, ob dieselben mit Zinksulfid auch eintreten, in welchem Falle Schwärzungshemmung als Erfolg der Desensibilierung zu beobachten sein würde. Dieser Effekt tritt auch ein, und zwar schon im binären System (ohne anodischen Depolarisator). Vergleiche Tabelle 11.

Alizarindirektgrün wird durch Reduktion gelb, dann weiss. Die gelbe Reduktionsstufe wird durch milde Oxydation, zum Beispiel mit Luft, weiss. Diese Farbänderungen treten auch im ultravioletten Lichte bei Anwesenheit von photochemisch aktivem Zinksulfid als Sensibilator auf. Die vollständige Ausbleichung wird erst nach sehr langer Belichtung beobachtet. Die genau gleichen Erscheinungen treten mit Janusgrün auf. Das erste Reduktionsprodukt ist dort rot.

Diese Farbstoffe werden also zunächst reduziert. Aber die Reduktionsprodukte werden nochmals anodisch oxydiert unter Aufhellung, beziehungsweise Entfärbung. Im ternären System, wo statt Farbstoff Glucose oxydiert wird, entsteht vom Reduktionsprodukt um die Hälfte mehr.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff findet keine Veränderung der Farbstoffe statt. Die photochemische Reduktion wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff verhindert.

Die selbsthergestellten Zinksulfid-Präparate zeigten dieselben Effekte wie die *Sidot*-Blende. Alle Präparate verändern im Osram-lampenlicht den Farbstoff nicht.

Dagegen zeigt der Zusatz von Cadmiumsulfid die erwartete Verschiebung des photochemischen Empfindlichkeitsgebietes ins sichtbare Licht hinein. Die Präparate mit einem Zusatz von 30% Cadmiumsulfid und mehr bewirken auch im Osram-lampenlicht eine Reduktion von Janusgrün, die, je mehr Cadmiumsulfid die Präparate enthalten, desto schneller verläuft. Geglühtes Cadmiumsulfid verhält sich in dieser Beziehung wie Zinkoxyd.

#### 8. Anorganische Desensibilatoren.

Von anorganischen Stoffen, welche Desensibilierung des Zinksulfids bewirken, sind Kobaltionen bekannt aus den Patenten zur Erzielung von lichtechten Lithoponen. Ähnlich wirken Eisenionen.

Es wurden nun Belichtungsversuche am System: *Sidot*-Blende plus Lösungen verschiedener Konzentrationen von Kobaltsulfat, beziehungsweise Eisen(III)chlorid, im quarzultravioletten Licht vorgenommen. Vergleiche Tabelle 12 und Fig. 5.

Bei Mengen von 0,0015 g Co<sup>++</sup> pro 1 g ZnS ist die Hemmung der Schwärzung vollständig. Bei geringeren Konzentrationen tritt

**Tabelle 11.**  
Belichtungsversuche mit Alizarindirektrgrün und Janusgrün im luftfreien System.

Lampe	Sensibilator 0,3 g	Farbstoff 5 mg; Konzentration 167 mg/L	Beginn der Schwärzung nach Stunden	Änderung der Farbe	Bemerkung
Hg	<i>Silicot</i> -Blende	—	2	—	
"	<i>Silicot</i> -Blende	Alizarindirektrgrün	—	keine nach 8 Stdn.	
"	"	"	5	gelb nach 2½, weiss nach 6 Stdn.	45% Reduktion des Farbstoffs
"	"	"	keine nach 30 Stdn.	Aufhellung 5% nach 30 Stdn.	6-fache Menge an Farbstoff
"	"	"	10	gelb nach 4, weiss nach 9 Stdn.	Zusatz 0,1 n. Glucose, ternäres System, 100% Reduktion
"	"	"	—	keine Voränderung	lufthaltig
"	"	Janusgrün	—	keine nach 8 Stdn.	
"	<i>Silicot</i> -Blende	"	4	rot nach 3 Stdn.	
"	ZnS Nr. 5 (1070-1100°)	"	3½	rot nach 2 Stdn.	
"	ZnS CdS (6 : 1,5)	"	8	rot nach 9 Stdn.	
"	ZnS CdS (5 : 5)	"	keine Schwärzung	rot nach 8 Stdn.	
Osram	ZnS Nr. 5	"	"	keine Veränderung	
"	ZnS CdS (6 : 1,5)	"	"	"	
"	ZnS CdS (6 : 3)	"	"	etwas rötlich nach 48 Stdn.	
"	ZnS CdS (5 : 5)	"	"	rot nach 24 Stdn.	
"	CdS geglättet	"	"	rot nach 2 Stdn.	
Dunkel	CdS geglättet	"	—	keine Veränderung	
Osram	ZnS CdS (5 : 5)	"	"	lufthaltig	
"	CdS geglättet	"	"	"	

sie wieder auf, ist aber je nach dem Gehalt an  $\text{Co}^{II}$  mehr oder weniger gehemmt. Dasselbe Bild zeigt der Zusatz von  $\text{Fe}^{III}$ . Es bildet sich dann in der Lösung ein bestimmtes Verhältnis von  $\text{Fe}^{III}$  zu  $\text{Fe}^{II}$  heraus.

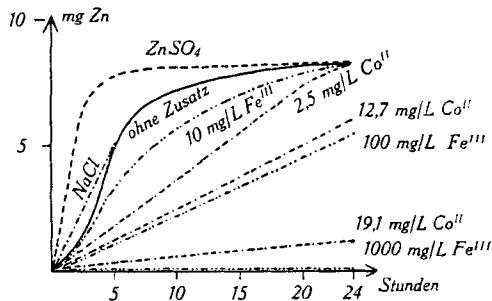


Fig. 5.

Kobaltion hemmt auch die Oxydation von Zinksulfid bei der Belichtung mit Sauerstoff im Gasraum. Die Absorption von Sauerstoff in gleichen Zeitabschnitten ist je nach der Konzentration des  $\text{Co}^{II}$  in der Lösung gegenüber dem Leerversuch vermindert. Vergleiche weiter oben Tabelle 7 und die Kurven der Fig. 3.

#### 9. Sensibilierte Photolyse von Zinksulfid.

Es ist bekannt, dass Zinksalze die Schwärzung von Zinksulfid fördern. Versuche mit Zusatz von Zinksulfat zum System *Sidoblende* plus Wasser zeigten, dass besonders die Anfangsgeschwindigkeit der Photolyse von Zinksulfid vergrössert wird. Der Endwert der Zinkausscheidung wird jedoch nicht verändert, es wäre dies auch ganz unwahrscheinlich, da die Photolyse ja durch Schirmwirkung des ausgeschiedenen Zinks zu Ende kommt.

Sehr oft wird auch ein förderlicher Einfluss von Natriumchlorid auf die Schwärzungsfähigkeit beobachtet. Ich konnte bei Raumtemperaturen durch Zusatz von Natriumchlorid-Lösung keine sicher beobachtbare Förderung der Zinkausscheidung finden. Dagegen fand ich erhöhte Schwärzungsgeschwindigkeit bei mit Natriumchlorid geäglühten Präparaten, und zwar nur bei den nichtausgewaschenen. Ausgewaschene Präparate zeigen eher geringere Neigung zum Schwarzenwerden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich beim Glühen geringe Mengen Zinkchlorid gebildet haben. Es ist daher auch erklärlich, dass Chlorverbindungen beim Herstellen von Lithoponen vermieden werden müssen. Die Sensibilisierung erweist Tabelle 13, vergleiche auch die zugehörigen Kurven der Fig. 5.

**Tabelle 12.**  
Desensibilisierung von *Sidol*-Blende (0,5 g) mit Co<sup>II</sup> und Fe<sup>III</sup>.

Stoff	Desensibilisator			Beginn der Schwärzung nach Stunden	mg Zn pro 1 g ZnS ausgeschieden nach Stunden							nach der Belichtung sind in der Lösung enthalten	
	Menge mg	Menge pro 1 g ZnS mg	Konzentration der Lösung mg/l		½	1	2	3	4	5	7	18	
—	—	—	—	2	0,1	0,4	1,2	2,1	3,8	5,3	6,5	8,1	8,3
Co <sup>+</sup>	0,077	0,154	2,5	4	—	—	0,6	0,9	1,2	1,5	2,4	6,4	8,0
Co <sup>+</sup>	0,385	0,770	12,7	5	—	—	0,7	1,0	1,2	1,7	4,5	6,0	kein Co <sup>+</sup>
Co <sup>+</sup>	0,577	1,154	19,1	24	—	—	—	—	0,4	0,9	1,2	0,52	0,16 mg Co <sup>+</sup> und Co <sup>++</sup>
Co <sup>+</sup>	0,77	1,54	25	keine	—	—	—	—	—	—	0,0	0,65	mg Co <sup>+</sup> und Co <sup>++</sup>
Co <sup>+</sup>	7,7	15,4	250	keine	—	—	—	—	—	—	0,0	6,97	mg Co <sup>+</sup> und Co <sup>++</sup>
Fe <sup>++</sup>	25	50	1000	keine	—	—	—	—	—	—	0,0	0,0	Fe <sup>++</sup> und Fe <sup>+++</sup>
Fe <sup>++</sup>	2,5	5	100	5	—	—	0,6	—	—	—	—	—	Fe <sup>++</sup> und Fe <sup>+++</sup>
Fe <sup>++</sup>	0,25	0,5	10	3	—	0,3	0,8	1,5	2,5	3,4	4,5	7,7	8,2
													kein Fe <sup>++</sup> nachweisbar

**Tabelle 13.**  
Sensibilisierung von *Sidol*-Blende (0,5 g) mit NaCl und Zn<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>.

Sensibilisator	Beginn der Schwärzung nach Stunden							mg Zn pro 1 g ZnS ausgeschieden nach Stunden
	½	1	2	3	4	5	7	
ZnSO <sub>4</sub>	25	50	1000	—	1,2	2,5	5,5	7,0
NaCl	25	50	1000	—	0,8	1,7	2,5	4,0

Theorie.

1. Die theoretische Auswertung der Resultate der beschriebenen Versuche erfolgt nach *Baur's Theorie*<sup>1)</sup> der photochemischen Sensibilisierung, welche von dem Zusammenhang der Photolyse mit Elektrolyse und *Becquerel-Effekt* ausgeht und Sensibilisierung und Desensibilisierung von dem elektrochemischen Verhalten der betreffenden Systeme abhängig macht.

Der Lichtempfänger, zum Beispiel Silberbromid, Zinkoxyd oder Farbstoffe, im Falle der vorliegenden Untersuchung Zinksulfid, verlagert durch Aufnahme eines entsprechenden Lichtquants eines seiner Elektronen in der Molekel oder im Krystallgitter, und es bildet sich zwischen negativem Elektron und positivem Molekelrumpf eine Potentialdifferenz aus, die wir durch folgendes Symbol darstellen:

$$S \left\{ \begin{array}{c} \oplus \\ \ominus \end{array} \right.$$

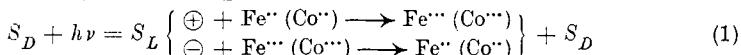
Die an der Molekel des Lichtempfängers *S* erzeugte Potentialdifferenz ist das Äquivalent der Energie des eingestrahlten Lichtquantes  $h\nu$  und ist gleich:

$$E = \frac{h \cdot \nu}{10^7 \times e} = 4,65 \times 10^{-15} \cdot \nu \text{ (Volt)}$$

( $h$  = Planck'sche Konstante,  $\nu$  = Schwingungszahl,  $e$  = elektrische Elementarladung in elektromagnetischen Einheiten).

Die angeregte oder phototrope Molekel bewirkt nach Art eines Volta-Potentialsprungs Elektrolysen in ihrer Umgebung. Die Erfahrung lehrt, dass die durch solche phototropen Molekeln (oder Raumgitter-Elemente) hervorgerufenen Photolyse bis in Einzelheiten hinein dem Erfolg von Wechselstrom-Elektrolysen entsprechen.

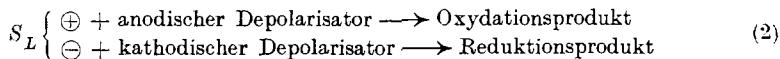
Oft werden diese Photo-Elektrolysen verborgen bleiben. Da am Lichtempfänger negativer und positiver Pol nur durch molekulare Dimensionen voneinander getrennt sind, und die Elektrolyse ohne Diaphragma erfolgt, treten an demselben Akzeptor Ladungswechsel in rascher Folge auf, so dass wie bei der Wechselstrom-Elektrolyse der Gesamt-Umsatz auf Null herabsinken kann. Es entsteht ein elektrolytischer Kurzschluss, der das Phototrope wieder in seinen Dunkelzustand zurückführt. Dies ist die Desensibilisierung des Lichtempfängers. Man sieht, dass jede Sensibilisierung eines Akzeptors zugleich eine Desensibilisierung des Aktors (nämlich des Lichtempfängers) ist. Der Akzeptor muss zu diesem Behufe ein umkehrbares Redoxsystem sein, zum Beispiel:



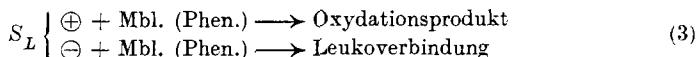
( $S_D$  = Dunkelzustand des Sensibilisators;  $S_L$  = Lichtzustand desselben.)

<sup>1)</sup> Helv. **1**, 186 (1918); **4**, 256 (1921); **7**, 910 (1924); **10**, 901 (1927); **12**, 793 (1929). Z. El. Ch. **25**, 102 (1919); **27**, 72 (1921); **29**, 105 (1923); **34**, 595 (1928). Z. physikal. Ch. **111**, 315 (1924); **120**, 278 (1926); [B] **16**, 465 (1932).

Wir nennen (1) ein binäres System. Haben wir aber ein ternäres System mit zwei Akzeptoren, einem reduzierbaren und einem oxydablen, und sind deren Veränderungen nicht umkehrbar, so folgt Schema (2):



Unter Umständen kann derselbe Akzeptor beide Funktionen übernehmen. Gewisse Farbstoffe sind hiezu wohl geeignet, zum Beispiel Phenosafranin (Phen.) oder Methylenblau (Mbl.). Dann tritt neben (1) noch Photolyse nach (3) ein:



Da der Leukokörper wieder anodischer Depolarisator werden kann, so bekommen wir eine Kombination des Schemas (1) der reinen Desensibilisierung mit dem Schema (2) der reinen Sensibilisierung.

Einschlägige Untersuchungen sind mit zahlreichen photolytischen Systemen im hiesigen Institut durchgeführt worden; als Lichtempfänger wurden untersucht: Silberbromid durch V. Sihvonen<sup>1</sup>), Zinkoxyd durch A. Perret<sup>2</sup>), C. Neuweiler<sup>3</sup>), J. Böhi<sup>4</sup>), Thallium(I)chlorid durch E. Baur und C. Renz<sup>5</sup>), seltene Erden und Erd säuren durch C. Renz<sup>6</sup>), Zinksulfid in vorliegender Arbeit<sup>7</sup>).

2. Bei der Anwendung der vorstehend entwickelten Theorie auf das Verhalten der lichtempfindlichen Zinksulfide wollen wir zunächst die in Frage kommenden Potentialdifferenzen auswerten. Photolysen wurden bei meinen Versuchen durchwegs nur im quarzultravioletten Licht beobachtet. Nach den Angaben von P. Lenard<sup>8</sup>) findet im Lichte der Quarzlampe Schwärzung des Zinksulfids bei Wellenlängen von 334 m $\mu$  an bis ca. 200 m $\mu$  statt, und besonders stark durch die Linie 313 m $\mu$ . Das entspricht Potentialdifferenzen von 4,2 Volt bis 7,0 Volt, mit der Vorzugsstellung eines Potentialsprungs bei 4,45 Volt.

Das Ausbleiben photolytischer Wirkungen bei andern Zinksulfidpräparaten als den wurzithaltigen weist darauf hin, dass nur das

<sup>1</sup>) Z. wiss. Phot. **25**, 1 (1927).

<sup>4</sup>) Helv. **12**, 121 (1929).

<sup>2</sup>) J. chim. phys. **23**, 97 (1926).

<sup>5</sup>) Helv. **15**, 1085 (1932).

<sup>3</sup>) Z. wiss. Phot. **25**, 186 (1928).

<sup>6</sup>) Helv. **15**, 1077 (1932).

<sup>7</sup>) Darlegungen von Rud. Schenck, Z. anorg. Ch. **211**, 209, 303 (1933); Naturwiss. **25**, 260 (1937), über den Chemismus der Sulfidphosphore, nähern sich dem Standpunkt Baur's.

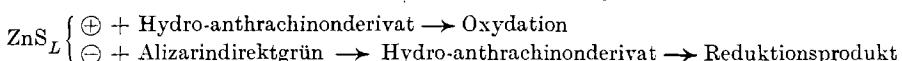
Über Farbstoffe als Sensibilatoren und Desensibilatoren im Sinne der Theorie Baur's vergleiche M. Mudrovčić, Z. wiss. Phot. **26**, 171 (1928) und K. Weber, Phot. Korr. **71**, 107 (1935).

Über die Bedeutung der photochemischen Desensibilisierung für die Dunkel-Kinetik vergleiche E. Baur: „über Inhibitoren bei der Verküpfung“, Z. physikal. Ch. [B.] **22**, 231 (1933) und E. Baur und H. Preis: „Oxydationshemmung von Cystein und Ascorbinsäure“, Z. physikal. Ch. [B.] **32**, 65 (1936). <sup>8</sup>) Ann. Physik [4] **68**, 553 (1922).

hexagonal krystallisierte Zinksulfid die Konstitution besitzt, die nötig ist, um durch Absorption dieser Energiestufen eine phototrope Konfiguration auszubilden. Anders gebaute Zinksulfidarten sind bei diesen Energien nicht merklich anregbar. Nur diese grossen Quanten können Zinksulfid photochemisch anregen. Dagegen zeigen meine Versuche, dass Cadmiumsulfid schon mit sichtbarem Licht anregbar ist. Seine gelbe Farbe verrät Absorption im Blau. Cadmiumsulfid kann schon mit 3,5 Volt-Quanten und darunter erregt werden. Zwar wird es nicht zersetzt (siehe Versuchsteil unter 4), aber es vermag zu sensibilisieren (vergleiche Versuchsteil 7 B). Hieraus ersehen wir, dass zwischen vollendetem Selbstzersetzung und phototropem Zustand (Lichtanregung) zu unterscheiden ist. Der Anregungszustand vermag zu sensibilisieren, bevor die Selbstzersetzung begonnen hat. Beim Zinkoxyd und bei photodynamischen Farbstoffen treffen wir die nämlichen Verhältnisse. Desensibilisierung, d. h. Hemmung der Selbstzersetzung, wäre nicht möglich, wenn die Lichterregung in einem einzigen Akt zur inneren Zerlegung führen würde. In den Krystallen zeigt sich der phototrope Zwischenzustand am lichtelektrischen Effekt<sup>1)</sup>, ein Zustand, der chemisch dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Elektron sich gelockert hat, sogar „frei“ geworden ist, aber noch nicht vom Kation eingefangen und festgehalten.

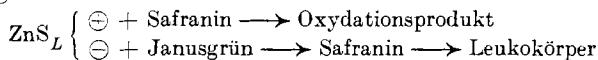
Vergleicht man die Wirkung des Zinksulfids auf die reversiblen (verküpbaren) Farbstoffe, wie Methylenblau und Phenosafranin, mit den entsprechenden Befunden beim Zinkoxyd (nach Neuweiler und anderen), so findet man gewisse charakteristische Unterschiede. In beiden Fällen verlaufen die Wirkungen nach (1), (2) und (3). Aber im ternären System wird mit Zinkoxyd Methylenblau nur reduziert, mit Zinksulfid dagegen auch oxydiert. Die höhere Spannung, mit der das phototrope Zinksulfid auf die Akzeptoren einwirkt, ist so gross, dass trotz der Anwesenheit von leichter oxydierbaren Stoffen dennoch Farbstoff mitoxydiert wird. Phenosafranin, welches schwerer reduzierbar ist und mit Zinkoxyd im binären System nicht ausbleicht, wird mit Zinksulfid entfärbt, wenn auch langsamer als Methylenblau, was wieder darauf hindeutet, dass Zinksulfid mit grösserer elektromotorischer Kraft auf den Akzeptor einwirkt als Zinkoxyd.

Alizarindirektgrün und Janusgrün werden zuerst kathodisch angegriffen, sodann depolarisieren die Reduktionsprodukte sowohl anodisch wie kathodisch. Für Alizarindirektgrün haben wir:



<sup>1)</sup> Vgl. R. W. Pohl, Elektronenleitung in Alkalihalogenidkrystallen. Physik. Z. 36, 732 (1935).

Für Janusgrün:

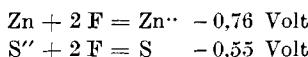


Diese Beispiele zeigen, wie durch lichtangeregtes Zinksulfid an Farbstoffen Reduktions- und Oxydationswirkungen in bunter Folge erzielt werden können, übrigens übereinstimmend mit chemischen oder elektrolytischen Eingriffen. Indem der angeregte Lichtempfänger seine Spannung über die elektrochemischen Vorgänge entlädt, kehrt er wieder in seinen Dunkelzustand zurück und entgeht daher der Zersetzung. Die Schwärzung des Zinksulfids bleibt aus; die Farbstoffe desensibilisieren die Photolyse des Schwefelzinks.

3. Anorganische Redox-Systeme geben die reine Desensibilisierung nach (1). Es bildet sich ein bestimmtes stationäres Mengenverhältnis der beiden verschiedenwertigen Ionen heraus, und wenn dieses erreicht ist, findet im Ganzen keine Umsetzung mehr statt; es entsteht ein geschlossener Reaktionskreislauf, der die am Zinksulfid eingestrahlte Energie verzehrt, ohne dass Sulfid zersetzt wird. Schon relativ geringe Mengen von Kobalt- oder Eisensalzen genügen, um die Desensibilisierung vollkommen zu machen.

4. Im monären System — Zinksulfid allein — bekommen wir Zersetzung in die Elemente Zink und Schwefel, den letzteren wahrscheinlich in polysulfidischer Bindung. Diese Photolyse ist interessant, erstens als endoenergetischer Vorgang, zweitens weil Wasser anwesend sein muss und weil gelöstes Zinksalz beschleunigt.

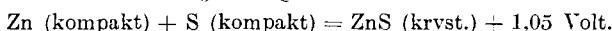
Aus den Normalpotentialen



und dem Löslichkeitsprodukt des Zinksulfids

$$L_{\text{ZnS}} \sim 10^{-24} \text{ Mol/Liter}$$

berechnet sich die Bildungsenergie



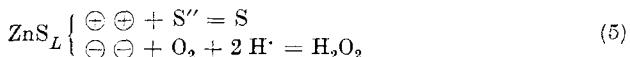
Da die eingestrahlte und absorbierte Energie mindestens 4,2 Elektronenvolt beträgt, so sieht man, dass die Energie weitaus genügt. Allerdings ist für die Dispersion und den atomaren Zustand noch ein erheblicher Betrag hinzuzuzählen.

Im Inneren des Krystals findet unter Lumineszenz sogleich Rückbildung statt. Nur an feuchter Oberfläche können sich die Dissoziationsprodukte soweit anreichern, dass sichtbare Schwärzung eintritt. Dies deutet klar darauf hin, dass die Photolyse über gelöstes Zinksulfid geht. Das phototrope Zinksulfid ( $\text{ZnS}_L$ ) entlädt Zinkion und Schwefelion im Sinne der Sensibilisierungsreaktion (2)

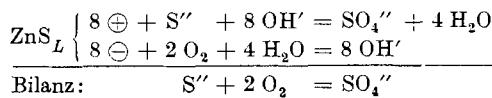


Wir verstehen dann sofort den förderlichen Einfluss zugesetzter löslicher Zinksalze (vergleiche Fig. 5). Der Umsatz nach (4) wird durch höhere Konzentration am Zinkion vermehrt.

Lässt man nun Sauerstoff zutreten, so entartet die Zinksulfid-Photolyse zu einer Oxydation. Hier können verschiedene Erklärungen zur Wahl gestellt werden: 1) Ozonisation des Sauerstoffs im Ultraviolett und dadurch bewirkte rasche Oxydation von primär photolytisch gebildetem Zink und Schwefel, 2) kathodische Bildung von Hydroperoxyd nach *Baur-Neuweiler*:



und anschliessende Oxydation des Schwefels durch Hydroperoxyd zu Sulfat, 3) direkte anodische Oxydation des Schwefelions zum Sulfation und kathodische Reduktion des Sauerstoffs zu Hydroxylon:



Natürlich kommt aus dem Bodenkörper die stöchiometrisch gleiche Menge Zinkion hinzu.

Vermutlich ist der Prozess (5) der vorherrschende.

Besonders aufschlussreich ist die Bremsung der Bildung von Zinksulfat im lufthaltigen System, wenn ein Desensibilator, wie Kobaltsalz, hinzugefügt wird (vergleiche die Kurven der Fig. 3). Dann werden (4) und (5) konkurriren durch die Desensibilisierung nach (1).

Wir sind somit in der Lage, die beobachteten photolytischen Effekte insgesamt einheitlich aus dem Grunde von *E. Baur's* Sensibilisierungstheorie zu erklären.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird festgestellt, dass Farbstoffe vom Typus des Methylenblaus schwärzungsfähiges Zinksulfid desensibilisieren.
2. Dasselbe gilt von reduzierbaren Farbstoffen vom Typus des Janusgrüns.
3. Ebenso wirken wechselwertige Schwermetallsalze, insbesondere Kobaltsalze.
4. In allen Einzelheiten entsprechen die beobachteten Lichtwirkungen den Aussagen der Theorie der sensibilisierten Photolyse von *E. Baur*.

Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
Mai 1937.