

86. Desensitization und Antikatalyse

von Emil Baur.

(26. V. 41.)

Mit der voranstehenden Abhandlung von V. *Girtanner* kommt ein Umkreis von Arbeiten zum Abschluss, welche die Natur der photochemischen Sensitation und Desensitization zum Gegenstand haben¹⁾. Um beide wird ein Band geschlungen, das in dem Satze gipfelt: Sensitation bewirkt Desensitization. Die photochemische Desensitization ihrerseits greift über in das weitere Gebiet der Dunkelkinetik, indem ihre Verwandtschaft mit der Antikatalyse aufgezeigt wird. Es ist nicht das erstemal, dass die Licht-Kinetik der Dunkel-Kinetik den Weg gewiesen hat.

Ich will in tabellarischer Übersicht zur Geltung bringen, in welchem Umfang die photolytische Reaktionshemmung der thermischen (oder Dunkel-) Reaktionshemmung zum Vorbild dienen kann und muss.

Um 1918 brach sich die Vorstellung Bahn, dass Photolyse in der Umsetzung des durch Quantenabsorption verlagerten Valenzelektrons mit seiner Umgebung bestehe²⁾. Das Elektron heftet sich an einen Elektronenfänger, der positive Molekelrumpf der angeregten Molekel (des „Phototropen“) entreisst ein Elektron einem Elektronen-spender. Dies ist die photochemische Sensitation; sie kommt ersichtlich einer molekularen Elektrolyse gleich. Elektrolyse ist ein Redox-Vorgang. Die Photolysen sollten also ihr Vorbild in Elektrolysen haben. Um den Beweis der Entsprechung von Photolyse und Elektrolyse zu erbringen, waren besonders demonstrative Fälle auszusuchen. Tabelle 1 enthält eine charakteristische Auswahl.

Nachdem die Forderung der Theorie in qualitativer Hinsicht befriedigt war, galt es (seit 1928), aus ihr quantitative Folgerungen abzuleiten. Besteht die Photolyse aus Elektronenabgabe und Elektronenfang seitens der phototropen Molekel S, so mag die Sensitation dargestellt werden durch das Symbol:

$$S \left\{ \begin{array}{l} \oplus + \text{anodischer Depolarisator} = \text{Oxydation.} \\ \ominus + \text{kathodischer Depolarisator} = \text{Reduktion.} \end{array} \right.$$

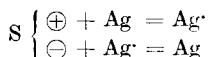
¹⁾ In den Übersichten von S. E. *Sheppard*, Optical Sensitizing of the Silverhalides, Atti X. Congr. Internat. Chimica Roma, Vol. 1, 234 (1938); G. *Kornfeld*, The action of optical sensitizers of the photographic plate (einschliesslich „desensitizing action“), J. phys. Chem. **42**, 795 (1938), Research Labor. *Eastman Kodak Co.*, werden unsere Arbeiten noch immer übergangen, vielleicht, weil sie zu zerstreut sind. Daher mag es zu entschuldigen sein, wenn hier eine allgemeine Zusammenfassung zu geben versucht wird.

²⁾ E. *Baur*, Photolyse und Elektrolyse, *Helv.* **1**, 186 (1918). — O. *Stern* und M. *Volmer*, Phys. Z. **20**, 183 (1919). — E. *Warburg*, Z. El. Ch. **27**, 138 (1921).

Tabelle 1.

| Substrat | Produkte der Photolyse | Produkte der Elektrolyse | Autor |
|---|---|---|-------------------------------|
| ZnO + AgNO ₃ | Ag + Silberperoxyd | Ag + Silberperoxyd | Perret 1924 |
| U ^{VI} + HCOOH | U ^{IV} + CO ₂ | U ^{IV} + CO ₂ | Hatt 1917 |
| U ^{VI} + CH ₃ ·COOH | U ^{IV} + C ₂ H ₆ + CO ₂ | U ^{IV} + C ₂ H ₆ + CO ₂ (nach Kolbe) | Rebmann 1922 |
| U ^{VI} + CH ₃ ·COOH | CH ₄ + CO ₂ | CH ₄ + CO ₂ (mit kommutiertem Gleichstrom) | Rebmann 1922 Baur 1923 |
| U ^{VI} + COOH·COOH | CO + CO ₂ (nach Seekamp) | CO + CO ₂ (mit Rühr-Elektrol.) | Baur 1919 |
| U ^{VI} + CH ₂ OH·COOH | U ^{IV} + CO ₂ + CH ₂ O | CO ₂ + CH ₂ O (an der Anode) | Baur 1919 Aeschlimann 1936 |
| ZnO + Glycerin + O ₂ | H ₂ O ₂ + Dioxyaceton | H ₂ O ₂ (an der Kathode nach M. Traube) | C. Neuweiler 1927 |
| Chlorophyll + H ₂ + O ₂ | H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ (an der Kathode nach M. Traube) | Allisson 1930 |

Depolarisieren nun die Photolysen-Produkte wechselseitig, so tritt ein Ausbeuteverlust ein, wie bei der Wechselstromelektrolyse. Dies ist die photolytische Selbstbremsung. Ihr tritt die Fremdbremsung zur Seite, wenn ein wechselwertiger Zusatz gemacht wird, der zwischen der höheren und niederen Oxydationsstufe zu pendeln vermag, z. B.



Wir bekommen eine leerlaufende Zirkularreaktion im Nebenschluss zur progressiven Photolyse. Dies ist die Fremdbremsung. Beide Bremsungen zusammen machen die Desensitization aus.

Um dieselbe in einer Gleichung zu fassen, brauchen wir einen einfachen Ansatz. Wir unterscheiden zwei Fälle: die Verzögerung ist entweder der Konzentration D des Desensitators direkt proportional oder verzögert proportional, nämlich noch von der übrigen R.G. abhängig. Im ersten Fall sprechen wir von Blockwirkung, im zweiten von Bremswirkung.

Für die Blockwirkung gilt:

$$v_0 - v = kD \quad \text{oder} \quad \frac{v}{v_0} = 1 - \alpha D$$

Für die Bremswirkung gilt:

$$v_0 - v = v\beta D \quad \text{oder} \quad \frac{v}{v_0} = \frac{1}{1 + \beta D}$$

v₀ und v sind die Reaktionsgeschwindigkeiten, ungehemmt und gehemmt.

Die Blockwirkung führt zum völligen Reaktionsstillstand, die Bremswirkung nicht. Bei Fremdbremsung ist unter v₀ und v die

Tabelle 2.

| Substrat | Desensitator | Desensitization der | | | | Autor |
|--|---|---------------------|--------------------|--------------|---------------|-------------------------|
| | | Photolyse | Wechselelektrolyse | durch | durch | |
| | | durch | Selbsthemmung | Fremdhemmung | Selbsthemmung | Fremdhemmung |
| AgBr | Ag | Blockwirkung | | | | Eggert und Noddack 1923 |
| AgBr | Methylenblau, Saffranin, Janusgrün, Victoria-violett, Malachitgrün und andere | Bremswirkung | | | | Giranner 1941 |
| AgNO ₃ , Rohrzucker sensitiert durch Pyronine | Ag | Blockwirkung | | | | Giranner 1941 |
| Uranylformiat | UV | Bremswirkung | | | | Burgherr 1927 |
| Uranylformiat | Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Cl ⁻ , Hydrochinon | Bremswirkung | | | | E. Hatt 1917 |
| Kaliumferrioxalat | keiner | keine | | | | Quillet 1931 |
| Uranylloxalat | keiner | keine | | | | Baur 1934 |
| Glykolsäure, HgCl ₂ sensitiert durch UO ₂ ²⁺ , Eosin, Chlorophyll | HgCl ₂ | Blockwirkung | | | | P. Bichi 1924 |
| Glykoxylsäure, HgCl ₂ sensitiert durch UO ₂ ²⁺ , Eosin | HgCl ₂ | Blockwirkung | | | | Deschlimann 1936 |
| | | | | | | Deschlimann 1936 |

Anfangsgeschwindigkeit im Nullversuch und im gehemmten Versuch zu verstehen.

Es gilt nachzuprüfen, ob diese Formeln stimmen, in welcher Verbreitung sie gelten und ob der vorgezeichnete Verlauf durch dia-phragmenfreie Röhrelektrolyse nachgeahmt werden kann. Tabelle 2 S. 749 gibt darüber Aufschluss.

In Tabelle 3 wird gezeigt, dass die beiden Formeln auch gelten für Dunkelreaktionen. Zu untersuchen ist hier nur die Fremdbremseung. Wo sie vorkommt, sprechen wir von Inhibition, Inhibitoren und allgemein von Antikatalyse.

Tabelle 3.

| Substrat | Inhibitor | Antikatalyse durch Fremdhemmung | Autor |
|--|---|---------------------------------|-----------------------------------|
| Natriumsulfit + O ₂ Leukomethylenblau + O ₂ Methylenblau + H ₂ + Pt | Benzylalkohol Co ⁺⁺ , Hydrochinon | Bremswirkung Bremswirkung | Bückström 1928 J. Deutsch 1933 |
| Cystein + O ₂ Cystein + O ₂ | Co ⁺⁺ , Pb ⁺⁺ , Cd ⁺⁺ Fe ⁺⁺ , Mn ⁺⁺ , Ni ⁺⁺ UO ₂ ⁺⁺ , VO ₂ ⁺⁺ , Pt ^{.....} Au ⁺⁺ | Blockwirkung Bremswirkung | Preis 1936 Preis 1936 |
| Adrenalin + O ₂ Ascorbinsäure + O ₂ | Ascorbinsäure Adrenalin | Bremswirkung Blockwirkung | Obrecht 1938 Yamagoto 1936 |
| H ₂ O ₂ + Katalase | CN ⁻ , Pb ⁺⁺ , Ag ⁺ , Hg ⁺⁺ Phenol, Metol, Cystein, Barbitursäure | Bremswirkung | Baur 1939 |
| Tyrosin + O ₂ + Tyrosinase | CN ⁻ , Ag ⁺ , S ²⁻ , Resorcin, Cystin | Bremswirkung | Baur 1939 |
| Rohrzucker + Saccharase | Anilin, Phenylhydrazin, Formaldehyd | Blockwirkung | Baur 1939 |
| Rohrzucker + Saccharase | Ascorbinsäure, Thioglykolsäure, Metol, Trypaflavin | Block- oder Bremswirkung | Baur 1939 |
| Gujakharz, H ₂ O ₂ , Peroxydase | CN ⁻ , F ⁻ , S ²⁻ , CNS ⁻ , Gallussäure, Hydrochinon, Anilin, Adrenalin, Thioharnstoff, Thiomilchsäure Barbitursäure | Bremswirkung | Brunschweiler 1941 |

Es zeigt sich, dass die Antikatalyse vorgezeichnet wird durch die photochemische Desensitization. Dies ist von höchster Bedeutung. Die aktiven Moleküle des Substrates der Dunkelreaktion sind schon immer den phototropen Molekülen der Lichtreaktion angeglichen worden; eine Angleichung, die man wohl als unvermeidlich anzusehen

hat. Dann stehen wir unmittelbar vor der Folgerung, dass die Dunkel-Antikatalyse, ebenso wie die Lichtbremsung, herrührt von einer Zirkularreaktion, welche die betroffene Molekel inaktiviert.

Nunmehr wandte sich das Interesse erneut der qualitativen Beschaffenheit der als Akzeptoren, Desensitiatoren und Inhibitoren dienlichen Stoffe zu. Es galt zu zeigen, dass dieselben Redoxsysteme, die in der einen oder anderen Weise tätig sind, die verschiedensten Substrate von Licht- und Dunkelreaktionen beeinflussen können, dass sie in weitestgehendem Masse austauschbar sind.

Die beiden Tabellen 4 und 5 sollen dies zeigen.

Tabelle 4.

| Substrat der Photolyse | Desensitiatoren und Akzeptoren | | | | | | | | | Autor |
|---|--------------------------------|---------|-----------------|---------------|-----------|-----------------|------------|--------------|--------------|-------------------|
| | Methylenblau | Nilblau | Lauth's Violett | Phenosafranin | Janusgrün | Victoriaviolett | Diamingrün | Formyviolett | Malachitgrün | |
| AgBr | + | + | + | + | + | + | + | + | + | Girtanner 1941 |
| Chlorophyll mit Phenylhydrazin | | | | + | + | + | + | + | + | Böhi 1929 |
| ZnO mit Benzidin | + | + | | + | | + | | | + | C. Neuweiler 1928 |
| ZnO | + | | | | | | | | | Baur-Perret 1926 |
| Pyronine oder Chlorophyll mit Pt, H ₂ | + | | | | + | + | | | | Allisson 1930 |
| ZnS | + | | | + | + | | | | | Gloor 1937 |

Tabelle 4 enthält desensitierende Farbstoffe. Durchgeführte Prüfungen sind in der Tabelle durch ein + bezeichnet. Die Funktion der desensitierenden Farbstoffe ist Schonung des lichtempfindlichen Systems, dem sie zugesetzt werden. Machen sie ganz oder überwiegend Zirkularreaktion, so nennen wir sie vorzugsweise „Desensitiatoren“; werden sie aber vorwiegend in nicht umkehrbarer Weise oxydiert und reduziert, so nennen wir sie „Akzeptoren“. Eine scharfe Grenze gibt es hier nicht; ihre grundsätzliche Zusammenfassung ist eine Forderung der Theorie. Dass die Lichtzerstörung so verschiedener Stoffe wie Silberbromid, Zinksulfid, Chlorophyll, Eosin in gleicher Weise durch geeignete redoxfähige Farbstoffe hintangehalten werden kann, soll die Brauchbarkeit, ja die physische Realität, der von der Theorie ausgesagten Zusammenhänge erweisen¹⁾.

Tabelle 5 unterrichtet über den Gleichlauf von photolytischen, nebenher auch von elektrolytischen, und namentlich von thermischen Reaktionshemmungen, ausgeübt von zahlreichen Desensitiatoren und

¹⁾ Darstellung der Theorie: E. Baur, Formeln für die sens. Photolyse, Helv. 12, 793 (1929). Ders., über sens. Photolyse, Z. El. Ch. 34, 595 (1928).

Tabelle 5.

| Substrate | Desensitoren und Inhibitoren | | | | Autor |
|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------|---|-----------------------|
| | Substrat der Photolyse | Substrat der Elektrolyse | Substrat der Antikatalyse | | |
| Anilin | | | | | Girtanner 1941 |
| Metol | | | | | Ouelleit 1931 |
| Hydrochinon | | + | | | Gloor 1937 |
| Barbitursäure | | | | | Baur 1937 |
| Thioharnstoff | | | | + | |
| Thioglykolsäure | | | | | |
| Thiomilchsäure | | | | | |
| Cystin/Cystein | | | | | |
| Ascorbinsäure | | | | | |
| Adrenalin | | | | | Baur 1934 |
| Pb ⁺⁺ | | | | | |
| Hg ⁺⁺ | | + | | | |
| Ag ⁺ | | + | | | |
| S ²⁻ | | | | | |
| CN ⁻ | | + | | | |
| J ⁻ | | + | | | |
| U ^{IV} , U ^{VI} | | + | | | |
| Mn ^{II} | | + | | | |
| Co ^{II} | + | + | | | |
| Cu ^{II} | + | + | | | |
| Fe ^{II} , Fe ^{III} | + | + | | | |
| | | | | | J. Deutsch 1933 |
| | | | | | Preis 1936 |
| | | | | | Obrecht 1938 |
| | | | | | Baur 1939 |
| | | | | | Baur 1939 |
| | | | | | Preis 1938; Baur 1939 |
| | | | | | Brunnenschweiler 1941 |
| | | | | | Preis 1936 |
| | | | | | Yamagoto 1936 |
| | | | | | Baur 1940 |

Inhibitoren, die den weiten Bereichen anorganischer und organischer Redoxsysteme entnommen sind.

Die Eintragungen in Tabelle 5, obwohl aus individuellen Gründen der Versuchsführung ungleichmässig über das Fachwerk der Tabelle verteilt, lassen doch in ihrer Gesamtheit sehr wohl erkennen, dass man es bei den beiden, einander entsprechenden Licht- und Dunkelwirkungen mit einer Gruppeneigenschaft zu tun hat, die den — übrigens nichtssagenden — Rückgriff auf „Verbindungen“ ausschliesst.

Unter mancherlei Besonderheiten, die der Einzelfall darbieten mag, ragt *ein* Umstand hervor, auf den wir aufmerksam zu machen nicht unterlassen wollen. Substrat und Inhibitor hemmen sich gegenseitig (Beispiel: Adrenalin und Ascorbinsäure; desgleichen Metol und Sulfit; auch Farbstoffe). Es ist klar, dass man noch einen Schritt weiter gehen muss: der Inhibitor hemmt sich selbst. Die Dunkelkinetik kennt Fälle genug, wo die R.G. ungeheuer viel kleiner ist, als die Theorie (nach dem Temperaturkoeffizienten) erwarten liesse. Vielleicht haben wir es hier mit nichts anderem zu tun, als mit Selbstbremsung.

Demnach wird Antikatalyse als Vernichtung der aktiven Molekülen durch Ladungsaustausch gedeutet. In der Tat wäre dann an der Molekel ein einsinniger Vorgang vollzogen, der innerhalb eines thermischen Gleichgewichtes vom zweiten Hauptsatz der Wärmelehre verboten ist¹⁾. Es entsteht die Frage, ob nicht der zweite Hauptsatz an dieser Stelle ein Loch hat. Diese Problematik ist es, die der Antikatalyse ein ganz besonderes Interesse verleiht.

In den Tabellen sind zur Übersicht die literarischen Belege nur mit Autor und Jahrgang verzeichnet. Die Originalstellen in den *Helv. chim. acta* und dann auch anderwärts lassen sich durch die gemachten Angaben leicht auffinden.

Der Vollständigkeit halber mag noch darauf hingewiesen werden, dass sich unter den Desensitatorien und Inhibitoren auch die Löschsubstanzen der Fluoreszenz und des *Becquerel*-Effektes finden²⁾. Durch beides wird die Zirkularreaktion der Inhibitoren bekräftigt.

Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ *E. Baur*, Theorie der Antikatalyse, *Z. physikal. Ch. [B]* **41**, 179 (1938).

²⁾ *E. Baur*, *Z. physikal. Ch. [B]* **16**, 465 (1932). Ders., *Z. wiss. Phot.* **30**, 359 (1932).