

86. Desensitation und Antikatalyse

von Emil Baur.

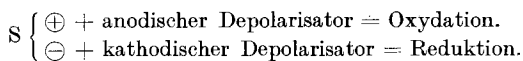
(26. V. 41.)

Mit der voranstehenden Abhandlung von *V. Girtanner* kommt ein Umkreis von Arbeiten zum Abschluss, welche die Natur der photochemischen Sensitation und Desensitation zum Gegenstand haben¹⁾. Um beide wird ein Band geschlungen, das in dem Satze gipfelt: Sensitation bewirkt Desensitation. Die photochemische Desensitation ihrerseits greift über in das weitere Gebiet der Dunkelkinetik, indem ihre Verwandtschaft mit der Antikatalyse aufgezeigt wird. Es ist nicht das erstmal, 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 Elektronenspender. 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:



¹⁾ In den Übersichten von *S. E. Sheppard*, Optical Sensitizing of the Silverhalides, Atti X. Congr. Internat. Chimica Roma, Vol. I, 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. I, 186 (1918). — *O. Stern* und *M. Volmer*, Phys. Z. 20, 183 (1919). — *E. Warburg*, Z. El. Ch. 27, 138 (1921).

Tabelle 1.

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

Depolarisieren nun die Photolysen-Produkte wechselseitig, so tritt ein Ausbeuteverlust ein, wie bei der Wechselelektrolyse. 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.

$$S \begin{cases} \oplus + Ag = Ag^+ \\ \ominus + Ag^+ = Ag \end{cases}$$

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

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

v_0 und v sind die Reaktionsgeschwindigkeiten, ungehemmt und gehemmt.

Die Blockwirkung führt zum völligen Reaktionsstillstand, die Bremswirkung nicht. Bei Fremdbremsung ist unter v_0 und v die

Tabelle 2.

Substrat	Desensitator	Desensitation der				Autor
		Photolyse		Wechselelektrolyse		
		durch Selbsthemmung	durch Fremdhemmung	durch Selbsthemmung	durch Fremdhemmung	
AgBr	Ag ⁺	Blockwirkung				<i>Eggert und Noddack</i> 1923 <i>Girtanner</i> 1941
AgBr	Methylenblau, Safranin, Janusgrün, Victoriaviolett, Malachitgrün und andere		Bremswirkung			<i>Girtanner</i> 1941
AgNO ₃ , Rohrzucker sensitisiert durch Pyronine	Ag ⁺	Blockwirkung				<i>Burgherr</i> 1927
Uranylformiat	UV	Bremswirkung		Bremswirkung		<i>E. Hatt</i> 1917
Uranylformiat	Mn ⁺⁺ , Co ⁺⁺ , Cu ⁺⁺ , Fe ⁺⁺ , Cl ⁻ , Hydrochinon		Bremswirkung		Bremswirkung	<i>Ouellet</i> 1931 <i>Baur</i> 1934
Kaliumferrioxalat	keiner	keine				<i>Baur-Wückertlin</i> 1934
Uranyloxalat	keiner	keine			Blockwirkung	<i>P. Büchi</i> 1924
Glykolsäure, HgCl ₂ sensitisiert durch UO ₂ ⁺⁺ , Eosin, Chlorophyll	HgCl ₂	Blockwirkung				<i>Aeschlimann</i> 1936
Glyoxylsäure, HgCl ₂ sensitisiert durch UO ₂ ⁺⁺ , Eosin	HgCl ₂	Blockwirkung				<i>Aeschlimann</i> 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 diaphragmenfreie 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 Fremdbremmung. Wo sie vorkommt, sprechen wir von Inhibition, Inhibitoren und allgemein von Antikatalyse.

Tabelle 3.

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

Es zeigt sich, dass die Antikatalyse vorgezeichnet wird durch die photochemische Desensitation. Dies ist von höchster Bedeutung. Die aktiven Molekeln des Substrates der Dunkelreaktion sind schon immer den phototropen Molekeln 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, Desensitatoren 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	Desensitatoren und Akzeptoren										Autor
	Methylenblau	Nilblau	Lauth's Violett	Phenosafranin	Janusgrün	Victoriaviolett	Diamingrün	Formylviolett	Malachitgrün	Diaminrosa	
AgBr	+	+	+	+	+	+	+	+	+		<i>Girtanner</i> 1941
Chlorophyll mit Phenyl- hydrazin				+	+	+	+		+	+	<i>Böhi</i> 1929
ZnO mit Benzidin	+	+		+		+			+		<i>C. Neuweiler</i> 1928
ZnO	+										<i>Baur-Perret</i> 1926
Pyronine oder Chlorophyll mit Pt, H ₂	+				+	+				+	<i>Allisson</i> 1930
ZnS	+			+	+						<i>Gloor</i> 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 „Desensitatoren“; 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 Desensitatoren 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.

[illegible]

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 Sulfid; 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 Molekeln 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 Desensitoren und Inhibitoren auch die Löschesubstanzen 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).