

III. TEIL.

PHOTOCHEMIE.

VON R. LUTHER.

Vorgeschichte der heutigen photochemischen Probleme (bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts). Die Erkenntnis, daß zwischen dem Licht und chemischen Vorgängen eine Beziehung besteht, ist uralt. Die Tatsache des Ausbleichens von Farbstoffen unter dem Einfluß des Lichtes, die Tatsache der Bildung gewisser Farbstoffe unter dem Einfluß des Lichtes dürfte so alt wie die wissenschaftliche Beobachtung überhaupt sein. Die Formulierung bestimmter Beziehungen zwischen den auf das Licht sich beziehenden optischen Erscheinungen zu den chemischen nahm an Reichhaltigkeit zu in dem Maße, wie die beiden Disziplinen, die Optik und die Chemie, ihrerseits Ordnung in sich schafften.

Erschwert wurde die Ausbildung der Grenzwissenschaft der Photochemie, die sich mit dem Zusammenhang der optischen und chemischen Erscheinungen befaßt, einmal durch den Umstand, daß ihre beiden Mutterdisziplinen, die Optik und die Chemie, im Laufe der Zeit in ihren Lehren wiederholt außerordentlich tiefgehende Umwälzungen erlitten haben, und zum andern durch den Umstand, daß ein spezieller Zweig der angewandten Photochemie, die Photographie, seit ihrer Entdeckung durch Daguerre und Niepce de Saint Victor im Jahre 1839 für lange Zeit einen großen Teil der öffentlichen Aufmerksamkeit und wissenschaftlichen Arbeit auf sich konzentrieren sollte.

Späte Entwicklung der Photochemie.

An der Hand der Entwicklung der Photochemie und ihrer beiden Mutterdisziplinen werden wir am ehesten die Geschichte der einzelnen Probleme der Photochemie bis auf unsere heutige Zeit erkennen und verstehen können.

Altertum und Mittelalter trugen wenig positive, optische und photochemische Tatsachen zusammen. Erst das 17. Jahrhundert ist reich an Fortschritten, insbesondere auf optischem Gebiete. Der Nachweis, daß das Licht sich mit endlicher Geschwindigkeit fortpflanzt, die Zerlegung des weißen Lichtes durch Newton in die Spektralfarben, die Theorien über die Natur des Lichtes von Newton und Huygens, ferner auf chemischem Gebiet die Entdeckung einer Reihe photochemischer Erscheinungen, die Entdeckung der Herstellung von Leuchtsteinen durch Casciorolo, Balduin und Kunkel, die Entdeckung der Grundlage der Photographie, der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze durch J. H. Schulze (1687) — alles dieses sollte vorläufig unfruchtbares, später aber zu großer Wichtigkeit gelangendes Material für die Photochemie sein.

Schulze: Lichtempfindlichkeit der Silbersalze.

18. Jahrhundert. Das 18. Jahrhundert zeigt schon in vielen Hinsichten wesentliche Fortschritte. Durch Lambert (1760) wird die Photometrie entwickelt und ausgearbeitet, von verschiedenen Forschern, Beccarius (1757), Scheele (1777), wird die Lichtempfindlichkeit des Silberchlorids studiert, wobei Scheele auch die verschiedene Wirkung von rotem und violetterem Licht auf Chlorsilber findet. Er schneidet bei diesen Untersuchungen zwei bis in die Neuzeit wiederholt behandelte Probleme an: die Natur des im Licht aus Chlorsilber entstehenden geschwärzten Produktes, das Scheele für Silber hält, und die Frage, ob die Wirkung von Licht und Wärme identisch sind, was er verneint. Er entdeckt auch das Chlor, dessen Lichtempfindlichkeit bald darauf beobachtet wird und bis in die Neuzeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ist.

Scheele: Zwei moderne photochemische Probleme. 1) Natur des im Licht geschwärzten Silberchlorids; 2) Vergleich der Wirkungen von Licht und Wärme.

Berthollet: Lichtempfindlichkeit von Chlorwasser und von Farbstoffen.

Saussure: Chemische Wirkung und Lichtstärke.

Gasbilanz in der grünen Pflanze.

Erste Hälfte des 19. Jahrhunderts.

Ritter: Ultraviolett.

Gay Lussac und Thenard: Chlorwasserstoffbildung durch Licht.

Davy: Phosgen.

Seebeck: Farbenwiedergabe durch Chlorsilber.

Auch Berthollet (1786) befaßte sich mit zahlreichen photochemischen Problemen; er ist der erste, der im Gegensatz zu Scheele die Ansicht aussprach, daß im Licht Silberchlorid nicht zu metallischem Silber, sondern zu etwas anderem verändert wird. Er ist auch der erste, der die Zerlegung, also die Veränderung von Chlorwasser im Licht studiert. Ferner erkannte er deutlich, daß beim Bleichen der Farbstoffe im Licht Sauerstoff absorbiert wird.

Um 1790 baut dann Saussure als erster ein chemisches Photometer, bei dem er sich der Zersetzung von Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoff bedient. Er benützte hierbei die von ihm in groben Zügen bestätigte Annahme, daß die Zersetzung des Chlorwassers um so rascher stattfindet, je intensiver das Licht ist. Er hat damit als erster eine quantitative Beziehung in der Photochemie, wenn auch angenähert, ausgesprochen. Saussure war es auch, der, gestützt auf die Arbeiten von Priestley (1779) und vor allem Senebier (1782) unter Anwendung der erst kurz zuvor ausgearbeiteten gasometrischen Methoden den Gasumsatz in der grünen Pflanze unter dem Einfluß von Licht quantitativ und richtig aufklärt.

Im Anfang des 19. Jahrhunderts wird von Ritter im Jahre 1801 auf photochemischen Wege — Veränderung des Chlorsilbers im Licht — die Existenz der ultravioletten Strahlen entdeckt. 1809 beobachteten Gay-Lussac und Thenard die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Licht — eine Reaktion, die bis in die neueste Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war. In

weiterem Verfolg ihrer Arbeiten schließen sie sich im Gegensatz zu Scheele und Berthollet der Ansicht Rumfords (1790) an, daß sich Licht und Wärme in ihren Wirkungen nicht grundsätzlich unterscheiden. 1812 stellt Davy durch Belichten eines Gemenges von Kohlenoxyd und Chlor Phosgen her, das seinen Namen dem Umstande verdankt, daß es lange ein nur auf photochemischem Wege herstellbarer Stoff war. Es werden auch sonst zahlreiche neue photochemische Einzelbeobachtungen gemacht, unter anderem die Farbenwiedergabe durch Chlorsilber gefunden (Seebeck 1810), und ein Zeichen, wie sehr die Photochemie im Vordergrund des Interesses stand, ist die Tatsache, daß im Jahre 1806 die Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg eine Preisaufgabe ausschrieb, bei der es sich im wesentlichen um Fassung und Klassifizierung photochemischer Erscheinungen handelte.

Die verschiedenen, für die damalige Zeit schwierig unter einen Gesichtspunkt zu bringenden Erscheinungen bei der kürzlich entdeckten Elektrolyse wurden von Grotthuss (1806) zu einer für lange Zeit abschließenden Theorie zusammengefaßt. Demselben Forscher verdanken wir aber auch auf photochemischem Gebiete eine Menge allerwichtigster Beziehungen. 1812 untersuchte er die Farbe des elektrischen Funkens in verschiedenen Gasen und stellte eine Verschiedenheit fest. In gewissem Sinne müssen wir in diesen Versuchen die Vorläufer der Spektralanalyse sehen. Später, 1815, untersuchte er eingehend nach allen Richtungen die Erscheinungen der Phosphoreszenz. Das Hauptinteresse aber konzentrierte sich auf die Arbeit aus dem Jahre 1819 über die chemische Wirkung des Lichtes. In dieser Arbeit stellt er den Satz auf, daß das Licht vorzugsweise Oxydations- und Reduktionsvorgänge beeinflussen kann, und bringt dies in Zusammenhang mit einer von ihm in vagen Zügen vermuteten Beziehung zwischen elektrischen und optischen Erscheinungen, eine Vermutung, die sich viel später als zahlenmäßig und experimentell faßbar erwiesen hat. Viel wichtiger aber ist die Tatsache, daß er als erster (1819) klar erkennt, daß zwischen der Farbe des wirksamen Lichtes und der Farbe des lichtempfindlichen Gemenges eine Beziehung bestehen muß. Nur solche Strahlen können nach seiner Ansicht chemisch wirksam sein, die bei dem Eindringen einen „Widerstand“ erleiden, also absorbiert werden; und da die Absorption, d. h. Auslöschung bestimmter Spektralfarben die Farbe eines Stoffes bedingt, so ergibt sich für ihn das viel später zu Wichtigkeit gelangte Gesetz, daß die Farbe des wirksamen Lichtes gegensätzlich sein muß zu der Farbe des lichtempfindlichen Gemenges; ferner der Satz, daß Licht von der gleichen Farbe, wie das lichtempfindliche Gemenge, dessen Farbe schont.

Grotthuss:
Photochemisches
Absorptions-
gesetz.

In den nächsten Jahrzehnten kann die Photochemie keine wesentlichen Fortschritte verzeichnen — wengleich zahlreiche photochemische Spezialreaktionen gefunden werden —, da auf den beiden Muttergebieten, der Optik und der Chemie, eine außerordentlich rege umwälzende Tätigkeit stattfindet. Die Entdeckung der Isomerie und Substitution, der Kampf um die chemische Natur der Säuren und um die Berzeliussche dualistische Theorie, die rasche Entwicklung der organischen Chemie beschäftigen vollauf die Chemiker.

Auf optischem Gebiete ergeben die Arbeiten von Biot und Arago über die Drehung, von Young über die Interferenz des Lichtes einen definitiven Sieg der Undulationstheorie, und zwar nicht in dem ursprünglichen Sinne Huygens', sondern in dem Sinne, daß Schwingungen senkrecht zu der Fortpflanzung des Lichtes erfolgen.

Im Jahre 1839 findet Ed. Becquerel der Ältere in seinem elektrochemischen Aktinometer die Möglichkeit, Licht zur Erzeugung von elektrischer Energie zu verwenden und gleichzeitig die Lichtstärke auf elektrischem Wege zu messen.

Becquerel: Elek-
trochemisches
Aktinometer.

In dasselbe Jahr 1839 fällt dann die Erfindung der Photographie, einer Kunst, die für lange Zeit die Aufmerksamkeit von anderen photochemischen Problemen ablenkt. Näheres siehe Bd. 13.

Photographie.

Energieprinzip. Das Jahr 1842 ist für die gesamte Naturforschung von allergrößter Bedeutung, da in diesem Jahre zum erstenmale von Robert Julius Mayer das Gesetz der Konstanz der Energie klar ausgesprochen wurde. 1843 veröffentlicht Joule seine fundamentalen Versuche zu diesem Gesetz, 1847 faßt Helmholtz die Beziehungen in streng mathematische Formen.

Faraday: Magnetische Drehung der Polarisations-ebene. 1846 entdeckte Faraday, ausgehend von bestimmten Vorstellungen über die Beziehungen zwischen elektromagnetischen und optischen Erscheinungen, zum erstenmale einen direkten Beweis derartiger Beziehungen. Er stellte fest, daß ein magnetisches Feld die Polarisations-ebene des Lichtes zu drehen vermag, und zwar in Abhängigkeit von der Natur des durchstrahlten Mediums. Schon früher hatte ja Grotthuss vage Vorstellungen von derartigen Beziehungen; bei Faraday sehen wir zum erstenmal einen direkten Nachweis dieser Beziehungen. Gekrönt sollten diese Beziehungen erst später durch Maxwell werden, der eine geschlossene elektromagnetische Theorie des Lichtes gab (1862), die durch spätere Versuche von Hertz ihre experimentelle Stütze fand.

Pasteur: Kristallform und Drehung der Polarisations-ebene. Im Jahre 1848 veröffentlichte Pasteur seine fundamentalen Arbeiten über die Beziehungen zwischen Kristallform und Drehung der Polarisations-ebene. Er weist auf die chemische Verschiedenheit der optischen Isomeren hin und gibt dabei das erste Beispiel einer Beziehung zwischen chemischen und optischen Eigenschaften.

Wittwer: Erster Versuch einer quantitativen Formulierung photochemischer Vorgänge. Im Jahre 1855 nimmt Wittwer die Arbeiten von Saussure wieder auf und versucht die quantitativen Gesetze der photochemischen Zersetzung des Chlorwasserstoffs im Licht festzustellen. Von Wichtigkeit ist die Arbeit auch insofern, als hier zum erstenmal das Zeitgesetz des Ablaufes photochemischer Reaktionen versuchsweise in eine geschlossene mathematische Formel gebracht wird.

Wie später Bunsen und Roscoe nachwiesen, litten die Arbeiten von Wittwer an mancherlei experimentellen Fehlern; trotzdem ist dieser erste Versuch der Formulierung für die spätere Photochemie von größter Wichtigkeit.

Gladstone und Dale: Beziehungen zwischen chemischen und optischen Eigenschaften. 1858 finden wir einen zweiten Versuch, optische Eigenschaften mit den chemischen in Beziehung zu setzen, in den Arbeiten von Gladstone und Dale, in denen zum erstenmale in umfassender Weise der Nachweis erbracht wird, daß sowohl die Farbe wie die Lichtbrechung in Beziehung zu den chemischen Eigenschaften stehen.

Kirchhoff und Bunsen: Spektralanalyse. Photochemie um die Mitte des 19. Jahrhunderts. Im Jahre 1859 entdeckten Kirchhoff und Bunsen die Spektralanalyse, d. h. die eindeutige Beziehung zwischen Wellenlänge (d. h. Farbe) des emittierten Lichtes und der Natur der in eine nichtleuchtende Flamme hineingebrachten Substanz.

Bald darauf, 1860—1866, wurden durch die Arbeiten von Hittorf und Plücker ähnliche Beziehungen bei dem Leuchten verdünnter Gase unter dem Einfluß elektrischer Erregung festgestellt. Es bedeutet dies eine quantitative Vertiefung der bereits von Grotthuss in groben Zügen festgestellten Beziehung

zwischen der Farbe des elektrischen Funkens in den verschiedenen Gasen und der Natur der Gase selbst.

Entwicklung der Strahlungstheorie. In zwei für die Photochemie gleich wichtigen Richtungen sollte die Entdeckung von Kirchhoff und Bunsen, speziell das Zusammenfallen der leuchtenden Spektrallinien der Dämpfe mit den schwarzen, sogenannten Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums, reiche Früchte tragen. Während Bunsen in erster Linie die chemische Seite der Angelegenheit in weitestem Maße sich zu nutze machte, auf Grund des Vorhandenseins noch unbekannter Linien auf die Existenz unbekannter Elemente schloß und diese auffand, versuchte Kirchhoff die Wechselbeziehungen zwischen den leuchtenden Linien der Metaldämpfe und den ihnen entsprechenden Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums in allgemeiner Weise in Zusammenhang zu bringen. Ihm kam zu Hilfe, daß kurz vorher den Bemühungen von William Thomson (1849) und Clausius (1850) gelungen war, das allgemeine Energieprinzip (Mayer, Joule, Helmholtz) mit den Überlegungen von Carnot (1824) über die Gesetze der Umwandlung der Wärmeenergie in Arbeit in einwandfreier Weise in Zusammenhang zu bringen.

Theorie der spektralen Umkehrerscheinungen. Ausbau der Strahlungstheorie.

Kirchhoff und für gewisse spezielle Probleme bald darauf Clausius übertrugen die neu erkannten Beziehungen auf die Erscheinungen der Strahlung und konnten für die gegenseitige Umwandlung von Strahlung und Wärme Beziehungen von weitgehendster Gültigkeit und allergrößter Bedeutung feststellen. Diese Beziehungen trugen insbesondere in der allerneuesten Zeit reiche Früchte, nachdem von Boltzmann die Analogie zwischen Ausbreitung der Strahlung und der Ausdehnung von Gasen mathematisch formuliert und in ihren Konsequenzen durchgearbeitet war, und nachdem W. Wien (1896) und später Planck (1900) auf diesen Fundamenten die allgemeinen Gesetze der Strahlung formulieren konnten. Durch Versuche, die insbesondere von Lummer und Pringsheim gemacht wurden (1902), konnten diese Gesetze als allgemein gültige Naturgesetze festgestellt werden.

1862 stellte Maxwell seine berühmte elektromagnetische Theorie des Lichtes auf, die in Fortführung der Gedanken Faradays (1846) streng mathematisch die Beziehungen zwischen Elektrik und Optik formulierte. In chemischer Richtung waren seine Versuche insofern von Wichtigkeit, als eine Beziehung zwischen den Dielektrizitätskonstanten und dem Lichtbrechungsvermögen verschiedener Stoffe festgestellt wurde, die ja ihrerseits mit der chemischen Natur im engsten Zusammenhang stehen.

Elektromagnetische Theorie des Lichtes.

Experimentell begründet wurde die Maxwellsche Theorie durch Hertz (1885), der den Nachweis erbrachte, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Erregungen dieselbe ist wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes, ferner aber auch durch die Arbeiten von O. Wiener (1895), der direkt stehende Lichtwellen erzeugen und den Nachweis erbringen konnte, daß die chemischen Umwandlungen von der „elektrischen Komponente“ der Lichtschwingungen herrühren.

Bunsen und Roscoes photochemische Untersuchungen.

Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von Lichtstärke und Zusammensetzung.

Das Jahr 1862 ist auch für die eigentliche Photochemie von allergrößter Bedeutung durch die Arbeiten von Bunsen und Roscoe über die Gesetze der chemischen Lichtwirkungen, in denen sie sich die Aufgabe stellen, ohne vorgefaßte Meinung, nur auf Versuche sich stützend, die quantitativen Gesetze der chemischen Lichtwirkungen festzustellen. Da in dieser Arbeit eine ganze Anzahl photochemischer Probleme zusammengefaßt werden, dagegen andere Fragen wieder aufgeworfen werden, die bis in die neueste Zeit Gegenstand von Untersuchungen sind, so müssen wir schon hier kurz auf den Inhalt dieser klassischen Untersuchungen eingehen: Auf der Suche nach einer geeigneten lichtempfindlichen Reaktion verwerfen sie zunächst auf Grund von Kontrollversuchen die von Saussure und von Wittwer gewählte Zersetzung des Chlorwasserstoffs im Licht und wählen als geeignete Reaktion die von Gay-Lussac und Thenard entdeckte Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Salzsäuredampf unter dem Einfluß des Lichtes. Mit einem Aufwand an genialer Experimentierkunst und unter Erfindung ganzer Reihen von Hilfsmitteln, die sich später im Laboratorium erhalten haben (leitende Kohle im Bunsenelement, das Bunsenelement selbst, der Bunsenbrenner, gasanalytische Methoden), und unter stetiger sorgfältiger experimenteller Kontrolle der gemachten Annahmen führen sie ihre Untersuchungen durch. Besonders stellen sie die Abhängigkeit der Vereinigungsgeschwindigkeit von der Lichtstärke und der Dicke der bestrahlten Schicht fest, sie finden den hemmenden Einfluß von geringen Spuren von Sauerstoff, sie stellen fest, daß die photochemische Wirksamkeit der Strahlung denselben Gesetzen folgt (Reflexion, Brechung) wie die optische, und sie finden endlich zwei Erscheinungen, die später noch lange die Aufmerksamkeit der Photochemiker auf sich lenken: einmal die Tatsache, daß ein lichtempfindliches Gemenge von Chlor und Wasserstoff beim Belichten nicht sofort die maximale Vereinigungsgeschwindigkeit aufweisen, sondern daß während einer „Induktionsperiode“ die Vereinigungsgeschwindigkeit bis zum Maximum wächst. Im Dunkeln während der „Deduktionsperiode“ (wie sie Wildermann später nannte) verliert allmählich das vorbelichtete Gemenge seine Fähigkeit, sich im Licht mit maximaler Geschwindigkeit zu vereinigen. Da Bunsen und Roscoe eine ähnliche Induktion und Deduktion auch bei einigen anderen photochemischen Reaktionen finden, so glauben sie in ihr ein allgemeines Charakteristikum photochemischer Vorgänge überhaupt sehen zu dürfen. Diese Angelegenheit hat, wie erwähnt, zu außerordentlich zahlreichen Untersuchungen Veranlassung gegeben, die das Problem wohl weitgehend aufgeklärt, aber noch keineswegs vollständig gelöst haben.

Die andere Erscheinung, die Bunsen und Roscoe aus ihren Versuchen schließen zu dürfen glauben, ist die Behauptung, daß ein in Reaktion begriffenes Gemenge von Chlor und Wasserstoff infolge der Reaktion stärker Licht absorbiert als die beiden Gase für sich. Sie nehmen daher eine besondere, sich zur üblichen hinzu addierende „photochemische Extinktion“ des Lichtes an.

Die Weiterführung der Arbeiten Bunsen und Roscoes in der Neuzeit wird weiter unten ausführlich besprochen werden.

Beziehung optischer und chemischer Eigenschaften. Im Jahre 1874 wird von van't Hoff, fußend auf die Arbeiten von Pasteur und die Beziehungen zwischen Kristallsymmetrie und Drehung der Polarisationssebene, fußend gleichzeitig auf die von Kekulé aufgestellte Theorie der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, eine Formulierung aller dieser Beziehungen gefunden, die für die Photochemie und für die Chemie von gleicher Wichtigkeit sind. Indem van't Hoff der Isomerie der sogenannten optischen Antipoden, z. B. der linksdrehenden und rechtsdrehenden Weinsäure, durch Strukturformeln Rechnung zu tragen versuchte, kommt er zu dem Resultat, daß diese Isomerie nur dadurch schematisch zum Ausdruck gebracht werden kann, daß man eine räumlich verschiedene Lagerung der Atome im Molekül annimmt. Hierzu mußte er ferner annehmen, daß die vier Kekulé'schen Valenzen des Kohlenstoffes nicht in einer Ebene, sondern räumlich symmetrisch verteilt, also wie die Ecken eines Tetraeders sind. Hiernach müssen die beiden optischen Antipoden als spiegelsymmetrische Gebilde aufgefaßt werden, die zueinander in derselben Beziehung stehen wie eine Linksschraube und eine Rechtsschraube. In allen Fällen, wo diese Symmetrie nicht in Frage kommt, also im chemischen Verhalten allen möglichen optisch inaktiven Stoffen gegenüber, werden sich die beiden optischen Isomeren vollkommen gleich verhalten. Bei Reaktionen mit ebenfalls optisch aktiven Stoffen muß dagegen eine Verschiedenheit im Verhalten eintreten.

Van't Hoff:
Asymmetri-
sches Kohlen-
stoffatom.

Mit dieser Schraubensymmetrie parallel muß auch eine Symmetrie gegenüber der Fortpflanzung polarisierten Lichtes bestehen: Wenn das eine Isomere die Ebene links dreht, muß das andere optische Isomere die Polarisationssebene nach rechts drehen. Der restlose Beweis dieses Zusammenhanges mußte dadurch erbracht werden, daß man einerseits bei allen optisch drehenden Stoffen die Existenz eines „asymmetrischen“ Kohlenstoffatoms nachwies, und daß man umgekehrt nachwies, daß überall da, wo aus chemischen Gründen ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom angenommen werden mußte, auch optische Drehung vorhanden war. Dieses Problem kann zurzeit als restlos aufgearbeitet betrachtet werden. Die anfänglichen scheinbaren Ausnahmen ließen sich alle erklären, teils durch Vorhandensein von Bindungen zwischen den beiden optischen Antipoden (sogenannte Razaemverbindungen), teils durch Vorhandensein von mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen, deren Wirkung sich gegenseitig paralyisierte, teils durch einen zu geringen Grad von Asymmetrie, der die resultierende Drehung nur außerordentlich klein werden ließ.

Für die organische Chemie hat natürlich diese Erweiterung der Strukturformel eine große Bedeutung gehabt, die insbesondere in der Chemie der Zuckerarten voll zur Geltung gekommen ist. Auf optisch-chemischem Gebiete dagegen ist man über einige allgemeine Ansätze nicht hinausgekommen. Man hat versucht, den Grad der Unsymmetrie mathematisch zu formulieren und mit der Stärke der Drehung in Beziehung zu setzen. (Gouy.) Zwar hat sich ein allgemeines Parallelgehen dieser beiden Größen ergeben, nicht aber eine streng formulierte zahlenmäßige Beziehung.

Lichtbrechung
und Zusammen-
setzung.

Auch auf dem Gebiete der Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der chemischen Zusammensetzung bauen sich unsere heutigen Kenntnisse auf der Ausarbeitung der Gedanken der früheren Forscher, speziell Glastone und Dale, auf. Als wesentlicher Fortschritt muß bezeichnet werden, daß es im Jahre 1880 dem dänischen Forscher Lorenz und dem holländischen Forscher Lorentz gelang, eine Beziehung zu finden, die für jeden Stoff unabhängig von Temperatur und Aggregatzustand charakteristisch ist.

Lorenz-Lorentz-
sche Formel.

Da es bekannt war, daß der Brechungsindex, d. h. das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum und der zu prüfenden Substanz, stark mit der Temperatur und der Dichte sich ändert, so mußte entweder ein normaler Vergleichszustand festgelegt werden, oder eine Formel gesucht werden, die von diesen Nebenumständen frei ist. Gladstone und Dale benutzten eine Formel, nach welcher der Überschuß des Brechungsexponenten über 1, dividiert durch die Dichte der Substanz, also $\frac{n-1}{d}$ für diese Substanz charakteristisch ist. Lorenz und Lorentz wiesen nach, daß auf Grund der Schwingungstheorie des Lichtes eine Größe $\frac{1}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2}$ noch unabhängiger für eine gegebene Substanz von den Versuchsbedingungen sein müsse. In der Tat hat diese Formel sich im allgemeinen besser bewährt bei sehr großen Unterschieden der Dichte, während für kleine Unterschiede der Dichte die Gladstonesche Formel vollkommen ausreicht. Während die Lorenz-Lorentzsche Formel beim Vergleich des Dampfzustandes und flüssigen Zustandes die gleichen Werte ergibt, zeigt die alte Formel merkbare Verschiedenheiten. Die Lorenz-Lorentzsche Formel, die trotz ihrer größeren Kompliziertheit jetzt allgemein angewandt wird, ergibt auch eine interessante Beziehung zu den Zustandseigenschaften, wie sie in der van der Waalsschen Theorie der übereinstimmenden Zustände zum Ausdruck kommt. Auf Seite 274 sahen wir, daß die Dielektrizitätskonstante im Sinne der Clausius-Mossottischen Theorie im Zusammenhang stehen müsse mit dem von den Molekülen selbst eingenommenen Raum, und da dieser mit dem kritischen Volumen in Beziehung steht, so ergab sich eine Beziehung der Dielektrizitätskonstante zum kritischen Volumen.

Ergebnisse von
Landolt und
Brühl.

Nach der elektromagnetischen Lichttheorie ist andererseits die Dielektrizitätskonstante proportional dem Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes, und durch diese Beziehung wird also der Brechungsexponent in Beziehung gesetzt zu dem Volumen der Moleküle selbst. Wir sahen Seite 271, daß das Volumen der Moleküle in groben Zügen sich additiv aus den Volumina der einzelnen Atome zusammensetzen läßt, und werden deshalb auch für die Lorenz-Lorentzsche „Molekularrefraktion“ eine ähnliche Additivität erwarten dürfen. Hier wie dort wird aber die verschiedene Art der Bindung, wie sie in den Konstitutionsformeln zum Ausdruck kommt, sich störend über das einfache Gesetz der Additivität darüberlagern. Dies ist tatsächlich das Ergebnis, das aus den Arbeiten von Landolt (1864) und insbesondere von Brühl (seit 1880) folgt. Das Ergebnis dieser Arbeiten ist folgendes: Jedem Atom wird eine bestimmte Atomrefraktion zugeschrieben, aus deren Summe

sich die Molekularrefraktion der Verbindung ergibt. Im Sinne der konstitutiven Beeinflussung muß allerdings dem Sauerstoff je nach der Art der Bindung eine verschiedene Atomrefraktion zugeschrieben werden. Es muß auch für jede doppelte oder dreifache Bindung ein besonderer Summand addiert werden.

Noch stärker von der Konstitution beeinflusst ist die in groben Zügen wiederum additive Beziehung, die zwischen der Änderung der Molekularrefraktion mit der Farbe des untersuchten Lichtes — der sogenannten Molekulardispersion — und der Konstitutionsformel besteht. Es ist klar, daß derartige experimentell an wohldefinierten Verbindungen gefundene Beziehungen von außerordentlicher Wichtigkeit bei der Untersuchung der Konstitution noch unbekannter Verbindungen sein können. Es ist aber auch klar und von den Versuchen bestätigt, daß, je komplizierter eine Verbindung ist, um so mehr die konstitutiven Einflüsse die einfachen Beziehungen verdecken.

In ähnlicher Weise haben sich unsere Kenntnisse der Beziehung zwischen Farbe und chemische Zusammensetzung entwickelt. Da jedoch die neuesten Forschungen weitgehend von den inzwischen entwickelten Anschauungen über die Natur der chemischen Bindung und der Strahlung Gebrauch machen, so muß erst die Entwicklung der Optik in dieser Richtung kurz besprochen werden.

Durch die Entdeckung zuerst der Röntgenstrahlen, dann der Becquerelstrahlen, des Radiums, der radioaktiven Umwandlungen, durch die Auffindung neuer Beziehungen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit der Gase hat sich in der neuesten Zeit eine weitgehende Umgestaltung unserer Vorstellungen über die Natur des Lichtes und über die Struktur der Stoffe ausgebildet. Es hat sich herausgestellt, daß die Elektrizität eine ähnliche atomare Struktur hat, wie sie die Atomhypothese für die Materie annahm. Die kleinsten für sich bestehenden Elektrizitätsmengen werden Elektronen genannt, und ganz verschiedenartige Messungen auf den verschiedensten optischen und elektrischen Gebieten haben die übereinstimmenden Zahlen für die Ladung und die Masse der Elektronen geliefert. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß, während die negativen Elektronen, unabhängig von ihrer Herkunft, stets die gleiche Ladung und Masse haben, die positiven Elektronen viel schwerer als die negativen Elektronen sind und von Stoff zu Stoff verschiedene Masse besitzen. Weitere Spekulationen über die Struktur der positiven Elektronen haben es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit glaubhaft gemacht, daß diese wiederum aus einem Aggregat von verschiedenen geladenen Urelektronen bestehen. Es ist gelungen, durch Entziehung von positiven und negativen Elektronen einige Elemente ineinander umzuwandeln und so den alten Begriff des Elementes zu erschüttern.

Für die Photochemie haben diese neueren Betrachtungen in vieler Hinsicht eine anschauliche Vorstellung ergeben über die Art der Bindung der Atome untereinander und über die Wechselbeziehungen zwischen dieser Art der Bindung und der Einwirkung auffallender Lichtstrahlen. Wenngleich diese neueren Anschauungen noch keineswegs überall zu quantitativen Ergebnissen geführt haben, so bilden sie doch wegen ihrer Anschaulichkeit ein wertvolles Hilfsmaterial zur Klärung.

Dispersion.

Farbe und chemische Zusammensetzung.

Elektronentheorie und ihre Beziehung zur Chemie.

Nach dieser Vorstellung werden die Bindungen zwischen den eigentlichen mit Masse behafteten positiven Elektronen des Moleküls durch elektrische Felder bewirkt, die durch die negativen Elektronen vermittelt werden. Das ganze Molekül, das aus einem System von positiven und negativen Elektronen besteht, befindet sich stationär im Gleichgewicht, indem sich die anziehenden elektrischen Kräfte und die durch Rotation und Zusammenstoß bewirkten auseinanderstrebenden Kräfte das Gleichgewicht halten.

Wie eine an einem elastischen Gummifaden aufgehängte Kugel Schwingungen ausführen kann, so werden auch die Elektronen, positive wie negative, um ihre Gleichgewichtslage Schwingungen ausführen können. Die Frequenz dieser Schwingungen wird abhängig sein von der Stärke der zurücktreibenden Kraft und von der Masse des Elektrons: je fester die elektrische Bindung ist, je leichter das Elektron, um so rascher werden die Schwingungen sein. In jedem Molekül wird man zwei Gruppen von Schwingungen unterscheiden können, einmal die raschen Schwingungen der leichten negativen Elektronen — diese liegen im allgemeinen im sichtbaren Spektrum und im Ultraviolett — und die weit langsameren Schwingungen der weit schwereren positiven Elektronen. Durch die periodisch wechselnde Kraft des Lichtes werden diese Elektronen in Schwingungen versetzt werden können, und da die Stärke des elektrischen Feldes zwischen den Elektronen im engen Zusammenhang steht mit dem, was wir mit Stärke der chemischen Bindung bezeichnen können, so ergibt sich augenscheinlich eine weitgehende Beziehung zwischen dem Verhalten einer Elektronenbindung chemischen Agenzien gegenüber einerseits, und dem Licht gegenüber andererseits.

Theorie der Dispersion.

Einen ersten Triumph feierte diese Theorie, deren Anfänge auf Sellmayer (1871) und Helmholtz (1875) zurückgehen, bei der Lösung der Aufgabe, die Änderung des Brechungsexponenten mit der Wellenlänge die „Dispersion“ zahlenmäßig auszudrücken. Unter der Annahme, daß eine oder einige Eigenschwingungsperioden im Ultrarot, einige andere Schwingungsperioden im Ultraviolett liegen, gelang es dieser Theorie, die insbesondere von Ketteler und Drude weiter ausgearbeitet wurde, den Zusammenhang der Brechungsexponenten mit der Schwingungszahl des einfallenden Lichtes — die sogenannte Dispersion — zahlenmäßig festzustellen. Es gelang auch umgekehrt, aus der Dispersion bis dahin noch nicht gemessene Eigenschwingungsperioden zu berechnen.

Absorption.

Die Eigenschwingungsperioden eines Elektrons geben sich dem Licht gegenüber dadurch kund, daß, wenn das einfallende Licht die gleiche Periode hat wie das Elektron, infolge der Resonanz die Schwingungen der Elektronen sehr stark ausgebildet und dementsprechend sehr stark bei den Zusammenstößen der Moleküle in Körperwärme umgewandelt werden. Dies bedeutet, daß Licht von derselben Schwingungszahl wie die Eigenschwingung des Elektrons besonders stark in Wärme umgewandelt wird, d. h. verschluckt, absorbiert wird.

Eigenperiode und chemische Stabilität.

Im Sinne dieser Auffassung wird man im allgemeinen erwarten dürfen, daß, je stärker im chemischen Sinne eine Bindung zwischen zwei Molekülen ist, um

so rascher die Eigenschwingungen der sie verknüpfenden Elektronen sein werden, daß also die starke Lichtabsorption weit im Ultraviolett liegen wird. In der Tat haben alle Verbindungen, die durch starke Affinitäten zusammengehalten werden, ihren Absorptionsstreifen weit im Ultraviolett.

Je schwächer eine Bindung ist, je leichter sie unter dem Einfluß verschiedener Agenzien, Wärme oder chemischer Reaktionen, spaltbar ist, um so schwächer wird die Elektronenbindung sein, um so weiter wird auch das Absorptionsgebiet dieser Bindung nach den langsameren Schwingungen, also dem sichtbaren Lichte zu, sich verschieben. Im Sinne dieser Auffassung hat jede Bindung ihr eigenes Absorptionsgebiet.

Alle Umstände, welche die chemische Veränderlichkeit vergrößern und die Lockerung einer elektrischen Bindung begünstigen, werden in dem Sinne wirken, daß das Absorptionsgebiet aus dem Ultraviolett nach Violett, dann nach Rot zu sich verschiebt. Hieraus ergibt sich ganz grob schon die lange bekannte und wohl zuerst von Nietzki hervorgehobene Tatsache, daß die einfachsten für das Auge farbigen Verbindungen der organischen Chemie ihr Absorptionsgebiet im Ultraviolett und Violett haben, also gelbgrün bis gelb erscheinen. In dem Maße nun, wie durch Einführung neuer Gruppen der Farbstoff immer komplizierter und komplizierter wird, und er auch im allgemeinen immer zersetzlicher und zersetzlicher wird, verschiebt sich das Absorptionsband aus dem violetten Gebiet der gelben Farbstoffe in das blaue Spektralgebiet der roten Farbstoffe, dann nach Grün bei den Purpurfarbstoffen, nach Gelb bei den violetten Farbstoffen, endlich nach Rot bei den blaugrünen Farbstoffen.

Die Regel, die sich also herausgestellt hat, ist folgendermaßen zu formulieren (Witt 1876, Krüß 1885, Schütze 1892, Hartley 1879): Damit eine organische Verbindung gefärbt ist, d. h. im sichtbaren Spektrum absorbiert, muß sie einerseits bereits eine so weit gelockerte Bindung — meist handelt es sich um chemisch labile „Doppelbindungen“ — enthalten, daß das Absorptionsgebiet in das benachbarte Ultraviolett gedrungen ist (eine sogenannte chromophore Gruppe), dann aber Gruppen enthalten, durch welche eine weitere Lockerung der Bindung bewirkt wird, und durch die in der beschriebenen Weise der Absorptionsstreifen weiter in das sichtbare Gebiet hineingerückt wird. Diese Gruppen bezeichnet man als bathochrome Gruppen. Nur wenige Gruppen bewirken umgekehrt eine Verschiebung des Absorptionsstreifens von Rot nach Violett — sogenannte hypsochrome Gruppen —, wohl aber wird das durch Addition von Wasserstoff bewirkt, da hierbei die Doppelbindung gesprengt, und die chromophore Gruppe vernichtet wird.

Wenngleich in dieser Weise mannigfache Beziehungen erkennbar sind, so sind wir zurzeit noch weit entfernt von einer vollständigen Beherrschung des Gebietes. Die Gründe hierfür liegen auf der Hand. Es ist in jedem Molekül eine ganze Anzahl von Bindungen und damit von Eigenschwingungen vorhanden, deren Wirkungen sich in komplizierter Weise übereinander lagern. Neben der Lage der Absorptionsgebiete kommt dann selbstverständlich auch

Theorie der
Farbstoffe von
Witt und
Schütze.

Chromophore
Gruppen.

Hypso- und
bathochrome
Gruppen.

noch die Stärke der Absorption hinzu, und auch diese kann mannigfache Abstufungen haben.

Konstanz der Farbe.

Eine für die Chemie immerhin außerordentlich wichtige quantitative Beziehung haben die Messungen der letzten Jahre ergeben (Hantzsch 1906). Es hat sich, an einem großen Material geprüft, der Satz aufstellen lassen, daß jedem chemischen Individuum eine ganz bestimmte Farbe zukommt. Dem entsprechend zeigen z. B. sogenannte gesättigte chemische Verbindungen, die keine überschüssigen Affinitäten mehr besitzen und daher gelöst mit dem Lösungsmittel keine Verbindungen bilden, die von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden wären, in den verschiedensten Lösungsmitteln die gleiche Farbe. Jede Farbänderung, die beim Lösen ein und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln oder beim Verdünnen auftritt, ist danach ein Zeichen dafür, daß irgend eine chemische Änderung stattgefunden hat.

Beersches Absorptionsgesetz.

Eine zweite für die Photochemie außerordentlich wichtige Beziehung, die mit der vorigen in Beziehung steht, ist ebenfalls in der letzten Zeit experimentell begründet worden: das sogenannte Beersche Absorptionsgesetz. Nach diesem Gesetz (Beer 1852) sollte die Lichtabsorption quantitativ nur abhängig sein von dem Produkt von Konzentration mal durchstrahlter Schichtdicke, d. h. von der durchstrahlten Menge. Auch hier haben die neueren Forschungen gezeigt, daß dieses Gesetz nur da gilt, wo beim Verdünnen keine merkliche Bindungsänderung eintritt (Hantzsch 1906).

Emissionspektren.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auf dem Gebiete einer anderen Beziehung zwischen Farbe und chemischer Natur: auf dem Gebiete der Emission farbigen Lichtes durch glühende Dämpfe. Anknüpfend an die klassischen Untersuchungen von Kirchhoff und Bunsen erweiterten zahlreiche Forscher die Kenntnisse auf diesem Gebiete. Mit der Vervollkommnung der Hilfsmittel, insbesondere mit der Anwendung der Photographie, stieg die Zahl der bekannten emittierten Linien eines Elementes sehr stark. Die Lage der Linien bezüglich der Wellenlänge erwies sich als außerordentlich konstant, es konnten große Atlanten der Spektren zusammengestellt werden, aber es schien nahezu unmöglich, Ordnung in die Mannigfaltigkeit dieser Linien hineinzubringen. Zwar gab es viele Andeutungen, daß bestimmte Gruppen von Linien in einem inneren Zusammenhang stehen und zu bestimmten „Serien“ gehören, jedoch war der quantitative Zusammenhang noch nicht formuliert.

Gesetzmäßigkeit der Linienspektren. Balmersche Formel.

Einen außerordentlichen Fortschritt bedeutete es, als der Schweizer Forscher Balmer im Jahre 1885 zum erstenmal eine einfache Formel fand, welche die Wellenlängen der verschiedenen Wasserstofflinien einer der Wasserstoffserien zusammenfaßte. Diese Formel erwies sich als „genau“, d. h. die Abweichungen von der mathematischen Formel liegen innerhalb der experimentellen Fehler.

Kayser und Runge.

Durch eine von Rydberg erweiterte Balmersche Formel ist es dann Kayser und Runge (1888) im Laufe der Jahre gelungen, die Linienspektren der meisten Elemente in Serien aufzulösen, deren einzelne Glieder sich nach der erweiterten Balmerschen Formel genau quantitativ bezüglich der Wellenlänge formulieren lassen.

Auch zwischen den Konstanten der erweiterten Balmer'schen Formel und der chemischen Natur der zu vergleichenden Elemente sowie zwischen den Konstanten der einzelnen Serien eines Elementes ergaben sich weitgehende Beziehungen. Es ist hier nicht der Ort, auf diese Beziehungen näher einzugehen, da die Spektroskopie im Abschnitt Physik ausführlich behandelt wird. Erwähnt sei nur, daß die hier erwähnte Theorie ihre Probe bestanden hat.

Es ist Runge und Precht (1904) gelungen, durch rein spektrometrische Messungen das damals noch unbekanntes Atomgewicht des Radiums, also eine rein chemische Konstante, mit ziemlicher Annäherung vorauszuberechnen.

Beziehungen
zum Atom-
gewicht.

Wenngleich wir auch hier also uns zurzeit in einem Stadium befinden, wo die ersten genauen quantitativen Beziehungen reiche Früchte für die Zukunft versprechen, so sind wir auch hier zurzeit doch noch weit entfernt, einen tieferen Einblick in den Zusammenhang dieser quantitativen Beziehungen mit anderen Beziehungen gewonnen zu haben. Die allgemeine Theorie der spektralen Gesetzmäßigkeit ist trotz mancher sehr wertvollen Andeutungen noch eine Sache der Zukunft.

In diesem Zusammenhange sei nur erwähnt, daß die ganze Frage der Entstehung der Spektren noch in vielen Hinsichten ungeklärt ist. Zahlreiche Forscher glauben, daß es sich hierbei um reine Glüherscheinungen handelt, bewirkt durch die hohe Temperatur der glühenden Dämpfe; andere wieder führen mit Recht eine ganze Anzahl von Gründen dafür an, daß es sich hier nicht um reine Temperaturstrahlung handelt, sondern daß die Strahlung durch chemische Vorgänge bedingt ist. So sei z. B. nur angeführt, daß die wohlbekanntes Spektren der Alkalimetalle, z. B. die gelben Natriumlinien, wie sie beim Hineinbringen von Natriumsalz in die Bunsenflamme leicht zu erhalten sind, verschwindet, sobald man aus der Flamme jede Spur Sauerstoff ausschließt: in einer Flamme von Wasserstoff, die in Chlor verbrennt, gibt keines der Alkalimetalle seine charakteristischen Linien (Fredenhagen).

Entstehung der
Emissions-
spektren.

Daß chemische Vorgänge sogar bei niedrigerer Temperatur Leuchterscheinungen bewirken können (sogenannte Chemoluminiszenz), ist durch zahlreiche Versuche bestätigt worden. Insbesondere bei der Oxydation von Aldehyden und deren Derivaten können sehr prächtige Leuchterscheinungen beobachtet werden. Ob hierbei, wie die Theorie es erwarten läßt, eine Beziehung zwischen der Farbe der verschwindenden Stoffe besteht, muß die Zukunft lehren (Trautz 1908). Ebenso ist es eine Frage der Zukunft, ob die sogenannten Fluoreszenzerscheinungen, d. h. die Erscheinung, daß gewisse Stoffe beim Bestrahlen mit Licht ihrerseits nach allen Seiten Licht aussenden, chemischer Natur sind oder nicht. Jede Theorie der Resonanzerscheinungen der Lichtabsorption lehrt, daß die durch Licht erregten Elektronenschwingungen ihrerseits Ausgangspunkte für nach allen Seiten sich verbreitendes Licht der gleichen Wellenlänge sein müssen. In der Tat ist eine derartige reine Resonanzfluoreszenz kürzlich in sehr schöner Weise experimentell realisiert worden (Wood 1908): Quecksilberdampf strahlt beim Belichten mit einer bestimmten ultravioletten Wellenlänge, die der Eigenschwingung des Quecksilberdampfes entspricht, seinerseits das ultraviolette

Chemolumi-
niszenz.

Fluoreszenz.

Licht nach allen Seiten aus. Hier handelt es sich um eine reine Resonanz, ohne daß plausible Gründe für irgendwelche chemische Änderung in dem aus vereinzelt Atomen bestehenden Quecksilberdampf angenommen werden könnten.

Bei der Fluoreszenz der zahlreichen organischen Verbindungen dagegen ist die Farbe des ausgestrahlten Lichtes regelmäßig eine andere als die des absorbierten. Die Tatsache, daß die Fluoreszenz offensichtlich an das Vorhandensein bestimmter Atomgruppen — der Fluorophore — sowie an eine bestimmte Struktur des Moleküls gebunden ist (R. Meyer 1897), die Tatsache ferner, daß durch geeignete Hilfsmittel die Ausstrahlung des Lichtes so verzögert werden kann, daß sie auch nach Abstellen des erregenden Lichtes in Gestalt von Nachleuchten, der „Phosphoreszenz“ auftritt, spricht für eine chemische Änderung.

Auch bei den lange nachleuchtenden festen Lösungen von Schwermetallsulfiden in Erdalkalisulfiden — den sogenannten Phosphoren — wäre es dann naheliegend, eine chemische Veränderung unter dem Einfluß des Lichtes anzunehmen. In der Tat sprechen auch andere Erfahrungen für diese Auffassung. Dem gegenüber sprechen andere Erfahrungen über gewisse einfache Beziehungen zwischen den Wellenlängen des erregenden Lichtes und des ausgestrahlten Lichtes für eine rein physikalische Natur des Phänomens. Auch hier muß die Zukunft die Antwort bringen.

Eine Hypothese über die Natur der photochemischen Vorgänge.

Neuere Untersuchungen über photochemische Vorgänge. Für derartige hier angenommene chemische Änderungen unter dem Einfluß des Lichtes ergibt ebenfalls die neuere Auffassung über die Art der Bindung der Atome untereinander weitgehende Hinweise. Wenngleich diese Hinweise wohl nur versuchsweise zu einer Theorie ausgearbeitet worden sind, so lohnt es sich doch, sie hier kurz zu erwähnen, weil sie jedenfalls in Zukunft berufen sein werden, eine wichtige Rolle in der Photochemie zu spielen.

Nach dieser Auffassung tritt chemische Änderung unter dem Einfluß des Lichtes dann ein, wenn infolge der Resonanz die Elektronen in so heftige Schwingungen geraten, daß ein negatives Elektron abgespalten wird. Der übrigbleibende Rest ist dann reaktionsfähig geworden und kann mannigfache Änderungen erleiden.

Wir sahen bereits, daß die Eigenschwingungszahl einer Bindung, resp. des Elektrons, um so größer ist, d. h. um so weiter im ultravioletten Licht liegt, je fester diese Bindung ist. Es wird also auch eine um so größere Energiemenge dazu gehören, um ein negatives Elektron aus dem Molekularverbande zu lösen, je weiter das Absorptionsgebiet im Ultraviolett liegt.

Nach der neueren Theorie von Planck und Einstein (1908) ist die hierzu erforderliche Energie direkt proportional der Schwingungszahl, und zwar soll der Proportionalitätsfaktor unabhängig von der sonstigen speziellen Art der Bindung sein. Man wird andererseits annehmen müssen, daß die zur Abtrennung eines Elektrons erforderliche Energie um so leichter beim Einstrahlen von Licht von diesem wird aufgenommen werden können, je weniger die Energie

des Elektrons durch Zusammenstoß mit anderen Molekülen sich in Körperwärme verwandelt.

Diese zuletzt angedeuteten Beziehungen können theoretisch in Zusammenhang gebracht werden mit der „Gestalt“ des Absorptionsstreifens, d. h. mit der Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge in unmittelbarer Umgebung der Eigenschwingungsperiode. Trägt man die Absorption über die Wellenlänge graphisch auf, so gibt die so entstehende „Absorptionskurve“ die „Gestalt“ des Absorptionsstreifens, die an die eines Berges erinnert. Eine theoretische Betrachtung macht es wahrscheinlich, daß die Umwandlung der eingestrahnten Lichtenergie in Körperwärme um so geringer ist, die vom Licht erregter Schwingungen des Elektrons um so heftiger sind, je höher und steiler die Absorptionskurve ist und umgekehrt. Je steiler und höher also die Absorptionskurve ist, je heftiger die durch Licht erregten Elektronenschwingungen sind, um so leichter werden Elektronen durch Licht abgespalten werden, und chemische Veränderungen möglich sein, um so eher wird mithin der Stoff lichtempfindlich sein.

Auch dieses Gebiet, die Beziehung der Lichtempfindlichkeit zu der Gestalt des Absorptionsstreifens, ist ein Zukunftsprogramm. Denn sowohl die experimentellen Hilfsmittel zur Erforschung der Absorptionsstreifen, wie die Theorie des Lichtes und der Lichtabsorption, sowie die Theorie der chemischen Bindungen sind gerade in unseren Tagen in so lebhafter Entwicklung begriffen, daß Beziehungen wohl erst zu erwarten sind, wenn sich die Sachlage auf all diesen zusammengehörigen Gebieten einigermaßen geklärt hat. Nicht zu vergessen ist, daß es sich bei den meisten bisherigen theoretischen Forschungen immer um wesentlich vereinfachte Annahmen: ein einziger Absorptionsstreifen, eine einfache chemische Reaktion, gehandelt hat. In Wirklichkeit aber sind im allgemeinen so viele Absorptionsstreifen vorhanden wie Bindungen, und es ist sicher, daß die photochemischen Vorgänge im allgemeinen komplizierter sind, als man geneigt ist anzunehmen.

Und so ist denn zum großen Teil unsere heutige photochemische Forschung damit beschäftigt, ganz im Sinne Bunsens und Roscoes rein experimentell zunächst das Tatsächliche bei photochemischen Reaktionen herauszulösen, um der zukünftigen Theorie ein gesichertes Versuchsmaterial zur Verfügung stellen zu können. Insofern schließen sich die meisten experimentell photochemischen Arbeiten unserer Zeit auch inhaltlich mehr oder weniger direkt an die früheren Untersuchungen, insbesondere an die klassischen Arbeiten von Bunsen und Roscoe an, und die Probleme, die zu lösen sind, sind die gleichen wie früher. Wir wollen sie im folgenden im einzelnen besprechen.

Die für die ganze Theorie der photochemischen Erscheinungen wichtige Frage, ob neben der gewöhnlichen Absorption des Lichtes, die den üblichen Absorptionsgesetzen folgt, noch eine besondere, durch die Reaktion bedingte photochemische Absorption einhergeht, wurde von Bunsen und Roscoe auf Grund nicht einmal ganz widerspruchsfreier Versuche bejaht. Spätere sorgfältige Versuche an demselben Gemenge von Chapman und Burgess (1896) ergaben wohl definitiv, wenigstens für diesen Fall, ein negatives Resultat. Bis

Experimentelle
Aufgaben der
heutigen Photo-
chemie.

Photochemische
Extinktion.

auf weitere Versuche müssen wir daher annehmen, daß ein im Licht reagierendes Gemenge genau ebenso das Licht absorbiert, wie sich aus der Absorption der getrennten Bestandteile berechnen ließe.

Geringe Temperaturempfindlichkeit photochemischer Vorgänge nach Goldberg.

Eine andere von Bunsen und Roscoe gelegentlich betonte Eigentümlichkeit hat sich in der Folge als außerordentlich charakteristisches Merkmal aller photochemischen Reaktionen erwiesen. Bunsen und Roscoe bemerkten, daß die Temperatur einen geringen Einfluß auf die Verbindungsgeschwindigkeit von Chlor und Wasserstoff im Lichte zeigt. In der Folge häuften sich bei anderen photochemischen Reaktionen ähnliche Beobachtungen, so daß im Jahre 1906 Goldberg auf Grund eines reichhaltigen Versuchsmaterials den Satz aufstellen konnte, daß sämtliche photochemischen Reaktionen einen kleinen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit haben. Dieser Satz ist um so bemerkenswerter, als für nicht photochemische Reaktionen — wir wollen sie in der Folge kurz als Dunkelreaktionen bezeichnen — van't Hoff (1887) schon früher ebenfalls ein allgemeines Gesetz aufgestellt hatte, nach welchem die Reaktionsgeschwindigkeit für je 10° Temperatursteigerung um je 150—200% zunimmt.

Nach der Goldbergschen Zusammenstellung beträgt die Geschwindigkeitszunahme photochemischer Reaktionen für je 10° Temperaturzunahme nur etwa 10%. Als besonders bemerkenswert mag gleich hier erwähnt werden, daß in den wenigen Fällen, wo ein und dieselbe Reaktion im Dunkeln und im Licht untersucht worden ist, die Dunkelreaktion einen großen, die Lichtreaktion einen kleinen Temperaturkoeffizienten hatte.

Induktion, Deduktion.

Einen sehr großen Teil der experimentellen Arbeit widmeten Bunsen und Roscoe der bereits Seite 306 erwähnten Induktion und Deduktion, einer Erscheinung, die offenbar die Auffindung einfacher Beziehungen bezüglich des zeitlichen Verlaufes stört. Da bereits in ihren Arbeiten diese Induktions- und Deduktionserscheinung in vielen Hinsichten einen etwas regellosen Charakter hat, so hat gerade diese Erscheinung zu einer großen Menge zum Teil mit außerordentlichem Aufwand von experimenteller Geschicklichkeit ausgeführter Arbeiten Veranlassung gegeben.

Zunächst stellte Pringsheim (1887) fest, daß eine andere, schon von Draper (1843) beobachtete Erscheinung in irgend einem Zusammenhang mit der Induktion und Deduktion stehen müsse. Draper hatte beobachtet, daß bei plötzlicher Belichtung von Chlor und Wasserstoff eine plötzliche, vorübergehende Volumenzunahme des Gemenges eintritt, die nach Versuchen von Pringsheim nicht einfach durch die Lichtabsorption und die damit verbundene Erwärmung erklärt werden kann, vielmehr mit irgend einer chemischen Reaktion verknüpft sein muß. Nach Annahme von Pringsheim konnte es sich hierbei um die Bildung eines Zwischenstoffes handeln, der die eigentliche Vereinigung von Chlor und Wasserstoff bewirkt, und dessen Entstehung während der Induktionsperiode das allmähliche Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt.

Überhaupt lassen sich alle weiteren Versuche, die Induktion und Deduktion zu erklären, in zwei Klassen teilen: Einmal wird die zu prüfende Annahme gemacht, daß während der Induktionsperiode ein Stoff entstehe, der die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Lichte begünstigt, also ein sogenannter positiver Katalysator, oder aber es wird umgekehrt angenommen, daß während der Induktionsperiode ein Stoff verschwindet, der die Lichtreaktion hemmt, also ein Verzögerer, ein negativer Katalysator.

Wichtig für beide Klassen von Erklärungen war der von zahlreichen Forschern erbrachte Nachweis, daß die Erscheinungen der Deduktion und Induktion keineswegs sich auf die von Bunsen und Roscoe untersuchte photochemische Chlorwasserstoffbildung beschränken, sondern daß bei sämtlichen Lichtreaktionen, bei denen Chlor verschwindet, ähnliche Erscheinungen auftreten.

Wichtig war ferner der Befund, daß für die Induktion und Deduktion nur das Chlor verantwortlich zu machen ist, nicht aber der Wasserstoff resp. das ganze Gemenge. Es wurde festgestellt, daß man Chlor für sich durch Belichten „aktivieren“ kann, derart, daß es jetzt, mit Wasserstoff vermischt, ohne vorherige Induktionsperiode sofort im Licht die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ergibt. Es wurde hierbei auch festgestellt, daß nur die Induktionszeit abgekürzt, nicht aber die maximale stationäre Geschwindigkeit verändert wird. Ferner wurde gefunden, daß durch die Vorbelichtung des Chlors nur seine photochemische Aktivität verändert wird, wahrscheinlich nicht aber seine Reaktionsfähigkeit in Dunkelreaktionen: läßt man vorbelichtetes Chlor unmittelbar darauf im Dunkeln auf verschiedene Stoffe reagieren, so scheint es nach den allerdings widersprechenden Versuchen, daß es genau ebenso reagiert, wie nicht vorbelichtetes Chlor im Dunkeln reagieren würde.

Für die Annahme, daß das verwendete Chlor im Licht irgendwelche Änderung erleidet, und daß Stoffe entstehen, welche die Reaktion im Licht beschleunigen, spricht auch der Nachweis, daß man die Bildung derartiger Stoffe, ohne daß ihre chemische Natur vollkommen erkannt wäre, direkt nachweisen kann. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Aktivierung nur eintritt, wenn das Chlor feucht ist, und daß ferner beim Belichten irgendwelche Stoffe entstehen, welche die Kondensation von übersättigtem Wasserstoff begünstigen. Als solche Stoffe wurden teils Komplexe zwischen Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff angenommen, teils aber (Weigert) elektrisch geladene heterogene Teilchen, „Kerne“, an denen dann im Licht Reaktionen stattfinden sollten. Weigert (1907) kam zu seiner Auffassung auf Grund zahlreicher Analogien. Er fand, daß bei zahlreichen anderen photochemischen Reaktionen nachweislich derartige heterogene Beschleuniger entstehen. Er konnte aber ferner nachweisen, daß die Aktivierung des Chlors sich nicht bloß auf solche Reaktionen beschränkt, bei denen Chlor selbst chemisch verändert wird, sondern daß auch zahlreiche andere chemische Vorgänge durch Anwesenheit von Chlor im Licht außerordentlich beschleunigt werden.

Die Zersetzung von Ozon im Licht, die Vereinigung von Sauerstoff und schwefliger Säure, die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff — alle diese

Aktivierung
von Chlor.

Photochemische
Katalyse durch
Chlor.

Reaktionen wurden durch Licht bei Anwesenheit von Chlor außerordentlich stark beschleunigt. Bei der Zersetzung von Ozon durch Licht stellte sich ferner eine strenge Proportionalität zwischen der Zersetzungsgeschwindigkeit und der vom Chlor absorbierten Lichtmenge ein, so daß die Veränderung des Chlors im Licht als das Primäre und allen Reaktionen Gemeinsame angenommen werden mußte. Daß es sich um einen heterogen verteilten Katalysator handeln könne, schloß Weigert daraus, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration die gleiche ist wie bei den von den Dunkelreaktionen her bekannten analogen Fällen von Reaktionsbeschleunigungen durch heterogene Katalysatoren.

Alle diese Fragen, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration und von der Lichtstärke, bilden Probleme für sich, die weiter unten noch im Zusammenhang besprochen werden müssen.

Hemmung der
Photochlorie-
rungen durch
Sauerstoff.

Bei der anderen Klasse von Erklärungen wurde angenommen, daß durch Belichten des Chlors ein negativer Katalysator verschwindet. Auch diese Auffassung gestattet fast alle Erscheinungen zu erklären. Schon Bunsen und Roscoe stellten fest, daß Hinzufügen von Sauerstoff zum lichtempfindlichen Chlorwasserstoffgemenge die Lichtreaktion außerordentlich verzögert.

Ähnliche Verzögerungen wurden später auch für alle bisher bekannten anderen photochemischen Vorgänge erkannt, bei denen Chlor beteiligt ist, so daß man den allgemeinen Satz aussprechen kann: Anwesenheit von Sauerstoff hemmt die Photochlorierung (Luther und Goldberg 1906).

Bei diesen Versuchen wurde nun ferner festgestellt, daß bei vielen dieser photochemischen Reaktionen nachweislich Sauerstoff in irgendwelcher Weise gebunden wird, jedenfalls als solcher verschwindet. Es liegt nun nahe, die Induktion dadurch zu erklären, daß beim Belichten Sauerstoff auf diese Weise aus dem lichtempfindlichen Gemenge in zunehmendem Maße verschwindet, und daß deshalb die von ihm ausgeübte Hemmung zunehmend vermindert wird. Gestützt wird diese Annahme durch die von Mellor erbrachte Tatsache, daß es außerordentlich schwierig ist, Chlor sauerstofffrei zu erhalten, daß also sämtliche Versuche sozusagen von vornherein durch Sauerstoff vergiftet sind.

Die Deduktion läßt sich nach dieser Annahme dadurch erklären, daß beim Verdunkeln aus den weniger belichteten inneren Schichten des Gemenges oder von den Wänden des Gefäßes erneut Sauerstoff nachdiffundiert. Nicht ausgeschlossen ist übrigens, daß auch andere zufällige Verunreinigungen z. B. Ammoniak eine Rolle spielen.

Versuch einer
Erklärung der
Sauerstoffhem-
mung.

Welcher Art diese Hemmungen durch Sauerstoff sein können — die Hemmung durch Sauerstoff ist übrigens bei zahlreichen anderen photochemischen Reaktionen beobachtet worden —, geht aus Versuchen von Winther (1909) hervor, welche zugleich eine Deutung der Erscheinungen der Lichtkatalyse ergaben. Es war bereits von zahlreichen Forschern festgestellt worden, daß Gemenge von Quecksilberchlorid und Oxalsäure lichtempfindlich sind. Derartige Gemenge sind sogar wiederholt zu aktinometrischen Zwecken benutzt worden, in

der Annahme, daß es sich hier um eine gut reproduzierbare konstante Erscheinung handele. Winther gelang nun der Nachweis, daß die photochemische Zersetzung dieser Gemenge, die zur Ausscheidung von einem Kalomelniederschlag und zur Entwicklung gasförmiger Kohlensäure führt, nicht, wie angenommen, dem Gemenge selbst zukommt, sondern einer fast stets vorhandenen Verunreinigung durch Eisensalze. Es konnte nachgewiesen werden, daß, je weitgehender die Reinigung der beiden Komponenten getrieben wurde, um so geringer die Lichtempfindlichkeit war, daß andererseits außerordentlich geringfügige Zusätze von Eisensalzen die Lichtempfindlichkeit sehr stark erhöhten. Es konnte ferner nachgewiesen werden, daß Anwesenheit von Sauerstoff die Kalomelfällung hemmt, aus dem Grunde, weil zunächst erst das durch Sauerstoff entstandene Eisenoxysalz im Licht von dem Oxalat zu Eisenoxydulsalz reduziert werden mußte.

Wir haben also hier bei der Erklärung der hemmenden Wirkung des Sauerstoffes einen vollkommen gleichen Entwicklungsgang vor uns, wie er in der Dunkelchemie in analogen Fällen zur Erklärung ähnlicher Verzögerungsercheinungen (negativer Katalysen) angewandt worden ist. In sämtlichen Fällen der negativen Katalysen in der Dunkelchemie, die genauer untersucht wurden, hat es sich herausgestellt, daß es sich hierbei um Bindung oder Unwirksammachung eines spurenhaltig als Verunreinigung vorhandenen oder eventuell absichtlich zugesetzten beschleunigenden Stoffes (positiven Katalysators) handelt.

Es scheint mithin, daß das Primäre stets die positive Katalyse ist. In diesem Sinne also stehen sich die beiden Erklärungsmöglichkeiten der Induktion nicht einmal gegensätzlich gegenüber, und das Studium der Erscheinung der Photokatalyse im allgemeinen gewinnt eine erhöhte Bedeutung, da der positive Katalysator der Photochlorierungen noch keineswegs festgestellt ist.

Unter Photokatalyse müssen wir die Erscheinung verstehen, daß eine ^{Photokatalyse.} Reaktion weder durch Licht allein, noch durch Zusatz eines Katalysators allein merklich beschleunigt wird, wohl aber, daß Anwesenheit von diesem Katalysator zusammen mit dem Belichten die Beschleunigung ergibt.

Derartige Photokatalysen sind außerordentlich zahlreich bekannt. In der organischen Chemie ist z. B. eine ganze Reihe von Umwandlungen bekannt, die durch Licht bei Gegenwart von Jod bewirkt werden. In der Lichttherapie wird ebenfalls bereits empirisch weitgehend von derartigen Lichtkatalysen Gebrauch gemacht, insofern als Bakterien durch Licht bei Anwesenheit von Farbstoffen getötet werden. In den photokatalytischen Eigenschaften des Chlors lernten wir oben ein weiteres Beispiel kennen.

Naheliegend zur Erklärung derartiger Photokatalysen und in manchen Fällen qualitativ wahrscheinlich gemacht ist die Annahme, daß der Photokatalysator im Licht einerseits chemisch verändert wird, hierdurch die Reaktion bewirkt, durch die anwesenden Stoffe aber wieder vollständig oder zum Teil regeneriert wird.

In vielen Fällen haben sich die vermuteten Zwischenprodukte, wie bei den Versuchen von Winther erwähnt wurde, qualitativ nachweisen lassen. In anderen Fällen ist es auch gelungen, die Reaktion tatsächlich nach dem soeben besprochenen Schema in eine Reihe von Folgereaktionen aufzulösen. In einem Falle ist sogar quantitativ der Beweis erbracht worden, daß die gesamte Reaktion unter dem Einfluß von Licht bei Gegenwart des Photokatalysators sich als genaue Summe der einzelnen Lichtreaktionen und der Folgereaktionen auffassen läßt. Da diese Reaktion uns auch später von Interesse sein wird, so mag sie hier kurz erwähnt werden. Es handelt sich um folgende Reihe von chemischen Vorgängen. Wird Sauerstoff durch eine Lösung von phosphoriger Säure geleitet, so tritt weder im Licht noch im Dunkeln eine merkliche Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure ein. Setzt man aber dem Gemenge etwas Jodwasserstoff hinzu und belichtet das Gemenge, so tritt jetzt Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure ein, und man kann quantitativ die Gesamtreaktion in folgende Teilreaktionen zerlegen: 1. Oxydation des lichtempfindlichen Jodwasserstoffs durch den eingeleiteten Sauerstoff im Licht zu Jod und Wasser. 2. Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure durch Jod, wobei letzteres wieder zu Jodwasserstoff regeneriert wird. Diese zweite Reaktion ist unabhängig von der Belichtung und liefert immer wieder neuen Jodwasserstoff, so daß dieser also als Photokatalysator für die Oxydation bezeichnet werden kann (Luther und Plotnikow).

Schwierigkeit
photochemischer
Messungen.

Alle diese Auseinandersetzungen über Induktion, Deduktion, negative und positive Photokatalyse sollen in erster Linie dazu dienen, zu zeigen, wie schwer es ist, eine unbeeinflusste „reine“ photochemische Reaktion ausfindig zu machen. Nur an solchen aber können die Gesetze der chemischen Lichtwirkungen, wie sie Wittwer, Bunsen und Roscoe feststellen wollten, erkannt werden. Eine der ersten Aufgaben der experimentellen Photochemie ist daher, solche „reine“ Reaktionen zu suchen und zu untersuchen.

Auch in anderen Hinsichten sind mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden, so daß wir uns zurzeit in dem Stadium befinden, daß jeder Fortschritt in der experimentellen Technik der Erforschung photochemischer Reaktionen einen wesentlichen Fortschritt der gesamten Photochemie bedeutet.

Die erste Schwierigkeit besteht darin, daß es nur verhältnismäßig wenige Reaktionen gibt, die so rasch verlaufen, daß man sie auch bei künstlichem Licht studieren kann. Solange man auf das stark veränderliche Sonnenlicht beschränkt ist, kann man nur durch stete Vergleichsversuche, die wiederum meist auf unbewiesene Tatsachen gegründet sind, quantitative Ergebnisse zu erlangen hoffen. Bei den künstlichen Lichtquellen ist es aber erfahrungsmäßig ebenfalls außerordentlich schwierig, vollkommene Konstanz zu garantieren, und so läuft denn die fundamentale Frage über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtstärke sowie von der Konzentration der reagierenden Bestandteile zum großen Teil auf die rein praktische, bisher nur unvollkommen gelöste Frage der Herstellung einer hinreichend lichtstarken und konstanten Licht-

quelle hinaus. Vorläufig sind daher alle die weiter zu besprechenden Beziehungen nur mehr angenähert quantitativ.

Selbst wenn man eine hinreichende lichtstarke und konstante Lichtquelle zur Verfügung hätte, würden die Gesetze der Lichtschwächung dieser Lichtquelle noch mannigfache Schwierigkeiten bereiten. Denn einmal muß die auf die vorderste Schicht des lichtempfindlichen Gemenges auffallende Lichtstärke in gesetzmäßiger Weise verändert werden können, ferner aber muß man bei den Rechnungen berücksichtigen, daß die Lichtstärke im Innern des Gefäßes von Schicht zu Schicht veränderlich ist, in dem Maße wie das Licht tiefer in das Gemenge eindringt und durch Absorption geschwächt wird. Jede Schicht steht also unter dem Einfluß eines verschieden starken Lichtes, erleidet eine verschieden rasche Änderung der Konzentration und damit ihrerseits der Lichtabsorption, und nur die beiden extremen Fälle, daß man entweder so energisch rührt, daß das ganze Gemenge während der Reaktion praktisch dieselbe Zusammensetzung hat, oder daß man durch geeignete Maßnahmen dafür sorgt, daß jede Schicht ihr eigenes Schicksal hat, sind der Rechnung zugänglich. Diese Rechnung aber muß sich wiederum auf die Annahme stützen, daß eine besondere photochemische Lichtabsorption nicht vorhanden ist, und daß die für wenige Stoffe streng gefundene Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Konzentration und Schichtdicke auch für den betrachteten Fall gilt.

Will man sich von diesen speziellen Annahmen freimachen, so gestatten wiederum nur die beiden extremen Fälle eine gewisse vereinfachte Rechnung. Einmal der Fall, daß die Lichtabsorption im Gefäß sehr gering ist und nur wenige Prozente des auffallenden Lichtes beträgt, oder daß das Licht vollständig vom reagierenden Gemenge absorbiert wird. Ersteren Fall erreicht man durch hinreichend dünne Schichten oder geringe Konzentration, besonders endlich durch Bestrahlen des lichtempfindlichen Gemenges von beiden Seiten, den zweiten Fall durch hinreichend dicke und konzentrierte Schichten. In Anbetracht dieser rein experimentellen Schwierigkeiten können die Ergebnisse der bisherigen Versuche über die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der reagierenden Stoffe und der Lichtstärke zurzeit nur eine bedingte Genauigkeit besitzen.

Bezüglich des Einflusses der Lichtstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit nahm man bei allen früheren aktinometrischen Versuche stillschweigend an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unter sonst vergleichbaren Bedingungen proportional der Lichtstärke ist. Innerhalb der Genauigkeit ihrer Messungen bestätigten Bunsen und Roscoe diesen Satz quantitativ.

Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtstärke.

Auch spätere Messungen haben die Gültigkeit teils mit größerer, teils mit geringerer Annäherung gefunden. Dem gegenüber stehen wieder andere Messungen, welche dieses Gesetz als nicht streng gültig bezeichnen. Im Zusammenhang damit steht die bis jetzt noch ungelöste Frage, ob es eine „Schwelle“, d. h. eine untere Grenze für die photochemisch wirksame Lichtstärke gibt, oder nicht.

Ebenso ungelöst ist das wichtige Problem, die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration eindeutig zu

Einfluß der Konzentration.

bestimmen. Den ersten Versuch der Lösung finden wir bei Wittwer (1852). Bunsen und Roscoe haben nur negative Beiträge zu der Lösung des Problems insofern gebracht, als sie aus ihren Versuchen schlossen, daß Überschüsse gegenüber dem theoretischen Verhältnis sowohl von Wasserstoff wie von Chlor die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht stark herabsetzen.

Inwieweit diese Verzögerung durch zufällig mit hineingebrachte Verunreinigungen hervorgerufen war, läßt sich bis auf weitere Versuche nicht entscheiden, jedenfalls legten sie der Angelegenheit nicht die Bedeutung bei, die ihr jetzt zugeschoben wird, wo auf dem Gebiete der Dunkelreaktionen in weitgehendstem Maße die Gesetze der chemischen Kinetik bekannt sind. Die Gesetze der chemischen Kinetik, d. h. der Lehre von den Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration der reagierenden Stoffe, sind durch van't Hoff (1887) zu einem gewissen Abschluß gelangt, und auf diese Beziehungen muß hier kurz eingegangen werden.

Ordnung einer
Dunkelreaktion.

Wenn irgend ein Vorgang, dessen Anfangs- und Endzustand wir kennen, und in welchem α , β , usw.-Moleküle der Stoffe A, B, usw. sich umwandeln in δ , ϵ , usw.-Moleküle der Stoffe D, E, usw., den wir also schematisch durch die Formel $\alpha A + \beta B + \dots = \delta D + \epsilon E \dots$ darstellen können, zeitlich so langsam verläuft, daß wir den Fortgang der Reaktion verfolgen können, so ergibt sich nach van't Hoff die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Abnahme pro Zeiteinheit der Konzentration eines der verschwindenden Stoffe resp. die damit in einfacher Weise verknüpfte zeitliche Zunahme der Konzentration eines der entstehenden Stoffe durch die Beziehung: die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional $(C_A)^a \times (C_B)^b \times \dots$. In dieser Formel bedeutet (C_A) , $(C_B) \dots$ die Konzentrationen der Stoffe A, B... Die experimentell zu bestimmenden Exponenten a, b usw. bezeichnet man als die Ordnung, mit der die Stoffe A, B, C usw. an der Reaktion teilnehmen. Nach der Theorie von van't Hoff sollen diese Exponenten bei einfachen Reaktionen identisch sein mit den Molekular-koeffizienten der Umsetzungsgleichung, also $a = \alpha$; $b = \beta$ usw. Jede Abweichung von dieser Beziehung gestattet Schlüsse über den intimen Verlauf des nur als Bruttoumsatz bekannten Vorganges, und die Bestimmung der Ordnung eines Reaktionsverlaufes hat daher zu zahlreichen Forschungen Veranlassung gegeben, mit dem Endzweck, den Mechanismus oder das Schema, nach dem sich der untersuchte Vorgang im einzelnen abspielt, aufzuklären.

Vergleich von
Licht- und
Dunkelreak-
tionen.

Naheliegend war daher auch bei photochemischen Reaktionen das Bestreben, die Ordnung des Vorganges festzustellen und hieraus Schlüsse auf seinen Mechanismus zu ziehen.

Es muß zunächst berücksichtigt werden, daß der Begriff der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit ein wesentlich anderer sein muß als in der Dunkelchemie. Während in dieser unabhängig von der Größe und Gestalt des Gefäßes bei jeder Temperatur und Konzentration in jedem Raumelemente zeitlich der gleiche Vorgang stattfindet, ist es bei photochemischen Reaktionen natürlich anders. Hier erleiden die vordersten Schichten die stärkste Änderung, die weiter abliegenden zunehmend geringere, so daß streng genommen

nicht die Änderung der Konzentration, sondern die Änderung der Menge ein Maß für den stattgefundenen Umsatz ist.

Selbstverständlich muß bei diesen Untersuchungen der Einfluß der Konzentration auf die Lichtstärke besonders berücksichtigt werden. Denn mit steigender Konzentration nimmt einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit an sich zu, andererseits aber umgekehrt die Lichtstärke im Innern ab.

Eine mathematische Analyse zeigt nun, daß durch diese Abnahme der Lichtstärke die gemessene Ordnung stets kleiner sein muß als die wahre, die sich nur bei verschwindend geringer Lichtabsorption (also z. B. in sehr dünnen Schichten) auch experimentell ergeben würde.

Wenn man alle diese Umstände berücksichtigt, so ergibt sich auf Grund der bisher quantitativ durchgemessenen photochemischen Reaktionen folgendes Bild: Stets ist in einem Gemenge ein Stoff als der eigentlich im Licht veränderliche anzusehen — in den bisher besprochenen Fällen war das z. B. das Chlor —, und die Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit für diesen eigentlich lichtempfindlichen Stoff ist mit Ausnahme einiger weniger Fälle, die sich aber leicht deuten lassen, gleich 1, d. h. bei gegebener Lichtstärke ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration dieses lichtempfindlichen Stoffes. Sie ist im übrigen ferner proportional dem Produkt der potenzierten Konzentrationen der übrigen „lichtunempfindlichen“ Stoffe.

Man kann die Beziehung auch folgendermaßen formulieren: Die photochemisch umgesetzte Menge des lichtempfindlichen Stoffes ist proportional der von ihm absorbierten Lichtenergie. Dieser Satz wurde von Lasareff (1907) durch sorgfältige Messungen der spektralen Lichtempfindlichkeit von Farbstofflösungen bestätigt.

In den wenigen Fällen, wo ein und dieselbe Gesamtreaktion sowohl im Dunkeln wie im Licht quantitativ studiert werden können, hatte sich herausgestellt, daß die Ordnung im Dunkeln und im Licht eine verschiedene ist. Dies würde im Sinne der obigen Ausführungen über die Beziehung zwischen Reaktionsordnung und Reaktionsweg bedeuten, daß im Lichte die Reaktion auf einem anderen Wege erfolgt als im Dunkeln.

Wir hätten damit die Entscheidung der uralten Streitfrage, ob es sich bei der Lichtwirkung nur um eine Beschleunigung des auch im Dunkeln meßbaren Vorganges handelt, wie das Gay Lussac u. a. dachten, oder ob die Lichtreaktion, wie Scheele und Berthollet annahmen, ein Vorgang sui generis ist, der sich nur zu der Dunkelreaktion hinzuaddiert. Alle Erfahrungen sprechen zurzeit zugunsten der letzteren Auffassung, nicht nur die eben erwähnte Verschiedenheit der Reaktionsordnung derselben Dunkel- und Lichtreaktion, sondern auch der verschiedene Temperaturkoeffizient die verschiedene Wirkung von Katalysatoren und endlich häufig die Verschiedenheit der Endprodukte. Es sind z. B. eine Reihe von Vorgängen bekannt, bei denen unter dem Einfluß des Lichtes aus denselben Anfangsprodukten andere Endprodukte entstehen als im Dunkeln. Es sind ferner eine Anzahl Verbindungen

Ordnung der
Lichtreaktionen.

Spezifische Natur der Lichtreaktionen.

bekannt, die es bisher nur gelungen ist mit Hilfe von Belichten herzustellen. Lange Zeit war es z. B. das von Davy aus Chlor und Kohlenoxyd im Licht hergestellte Chlorkohlenoxyd, das von ihm deshalb den Namen Phosgen — „im Lichte entstanden“ — erhielt, bis es erst später gelang, es auch ohne Einwirkung von Licht herzustellen. Aber auch heute kennen wir eine Anzahl von Vorgängen, die nur mit Hilfe von Licht realisiert werden können. (Klinger, Ciamician und Silber.)

Umkehrbare
Lichtreak-
tionen.

Wie wir sahen, werden photochemische Reaktionen häufig von nicht lichtempfindlichen Folgereaktionen begleitet. Von ganz besonderem Interesse ist der Fall, daß der im Licht entstandene Stoff sich freiwillig wieder in den ursprünglichen zurückverwandelt. Bei den meisten bekannten Vorgängen ist dies nicht der Fall. Bei den meisten Reaktionen müssen wir vielmehr auf Grund unserer Kenntnis der Stabilität des im Licht verschwindenden und entstehenden Systems annehmen, daß das im Licht entstehende System, chemisch gesprochen, das stabilere ist. Es können aber nur solche Vorgänge chemisch freiwillig stattfinden, bei denen ein instabileres System in ein stabileres übergeht. Wenn also durch Licht die Entstehung eines stabileren Systems bewirkt wird, so handelt es sich letzten Endes nur um die Beschleunigung eines an und für sich möglichen, nur häufig mit unmeßbar geringer Geschwindigkeit stattfindenden Vorganges. Wenn dagegen die im Licht entstandenen Stoffe freiwillig sich in die ursprünglichen Stoffe umwandeln können, so müssen sie notwendigerweise, chemisch gesprochen, instabiler sein als die ursprünglichen, sie müssen eine größere Umwandlungstendenz — ein größeres „thermodynamisches Potential“ — haben als die ursprünglichen. Wenn sie also durch Einwirkung von Licht entstehen, so muß in diesem Fall das Licht entgegen den chemischen Kräften Arbeit leisten. Es ergibt sich so die bereits von Helmholtz aufgestellte Klassifizierung der photochemischen Vorgänge, einmal in solche, bei denen das Licht insgesamt keine chemischen Kräfte, vielmehr nur eine Reaktionsträgheit zu überwinden hat und im wesentlichen nur an und für sich mögliche Vorgänge beschleunigt, und zweitens in solche, bei denen das Licht chemische Arbeit leistet und die Energie des Lichtes in Gestalt der chemischen Energie des entstandenen labileren Stoffes gespeichert wird. Für die Ausnutzung der Lichtenergie sind selbstverständlich die Vorgänge der zweiten Klasse von allergrößter Bedeutung, da nur in ihnen die Lichtenergie gewonnen wird, während in der ersten Klasse im besten Fall nur ein Zeitgewinn zu verzeichnen ist. Es mag gleich hier daran erinnert werden, daß der für die ganze Entwicklungsgeschichte des organischen Lebens auf unserer Erde so außerordentlich wichtige Prozeß, der sich in der grünen Pflanze abspielt, zu dieser zweiten Klasse gehört. Wir kommen weiter unten darauf zurück.

Photochemische
Gleichgewichte.

Von allergrößtem Interesse ist es natürlich, die Gesetze der Umwandlung der Lichtenergie in chemische Energie, wenn auch zunächst nur rein beschreibend, kennen zu lernen. Leider sind bisher nur verhältnismäßig wenige

umkehrbare photochemische Vorgänge bekannt, und von diesen ist eigentlich nur einer hinreichend genau studiert, es ist das die Umwandlung von gelöstem oder dampfförmigem Anthracen in das polymere Dianthracen (Luther und Weigert 1905). Es sei gleich hier bemerkt, daß Dianthracen zu den Stoffen gehört, die bisher nur auf photochemischem Wege hergestellt werden konnten. Das im Licht entstandene Dianthracen wandelt sich freiwillig (im Licht und im Dunkeln gleich schnell) in Abhängigkeit von seiner Konzentration, der Temperatur und dem Lösungsmittel in Anthracen zurück. Wir können also, indem wir Anthracen durch Licht in Dianthracen umwandeln, die Lichtenergie in Gestalt des chemisch labileren Dianthracens anhäufen und durch geeignete Vorrichtungen die freiwillige Rückbildung des Dianthracens in Anthracen arbeitsleistend verwenden.

Bei der Belichtung einer Anthracenlösung wird das entstandene Dianthracen, wenn die Lösung hinreichend verdünnt ist, so daß es gelöst bleibt, sich in dem Maße schneller und schneller in Anthracen zurückverwandeln, je höher seine Konzentration steigt. Es muß also in jedem Falle bei dauernder Belichtung schließlich ein Zustand eintreten, wo in jedem Moment gleichviel Anthracen in Dianthracen durch Licht, wie umgekehrt freiwillig Dianthracen in Anthracen sich umwandeln. Die Zusammensetzung der Lösung wird sich bei weiterem Belichten nicht mehr ändern, es wird ein Dauerzustand eintreten, den man als „photochemisches Gleichgewicht“ bezeichnet hat. Dieses photochemische Gleichgewicht unterscheidet sich aber prinzipiell von den chemischen Gleichgewichten, die man in der Dunkelchemie kennt.

Bringt man etwa ein Gemenge von Alkohol und Essigsäure zusammen, so werden sie Essigester und Wasser bilden, bis die Konzentration dieser letzteren Stoffe einen bestimmten Betrag erreicht hat — bis chemisches Gleichgewicht eingetreten ist. Denselben Endzustand wird man erreichen, wenn man von den entsprechenden Mengen Essigester und Wasser ausgeht. Überläßt man dieses Gleichgewichtsgemenge in einem Gefäß, das keine Wärme durchläßt, also etwa in einer ideal vollkommenen Thermosflasche, sich selbst, so wird keinerlei Änderung eintreten. Anders ist es mit einem photochemischen Gleichgewicht, denn sobald man die Lichtzufuhr abschneidet, hört die Dianthracenbildung auf, und es bleibt nur die Rückverwandlung des vorhandenen Dianthracens übrig, die so lange stattfindet, bis das Dunkelgleichgewicht erreicht ist.

Beim photochemischen Vorgang handelt es sich also wesentlich nicht um einen wahren Ruhezustand, sondern um einen „stationären“ Dauerzustand, etwa vergleichbar mit dem konstanten Niveau eines Sees, dessen Wasserspiegel durch konstanten Zu- und Abfluß geregelt ist, der sich aber sofort ändert, sobald der Zu- oder Abfluß geändert wird, während das Dunkelgleichgewicht dem konstanten Niveau einer hermetisch abgeschlossenen Wassermenge entspricht. Es ist infolgedessen wohl auch vergeblich, die Gesetze der chemischen Dunkelgleichgewichte auf diese stationären Zustände zu übertragen und sie überhaupt mit ihnen in Parallele zu setzen.

Unterschied
zwischen photo-
chemischen und
Dunkelgleich-
gewichten.

Es sind verschiedene Versuche gemacht worden, die Abhängigkeit der maximalen Dianthracenkonzentration bei gegebenem Licht von der Konzentration des Anthracens zu formulieren. Es ist versucht worden, sie in Abhängigkeit von der durch Anthracen absorbierten Lichtmenge zu bringen. Wenn man auch die allerdings recht ungenauen Bestimmungen des Bruchteiles des Lichtes in Rechnung zieht, welcher vom Lösungsmittel und dem Dianthracen selbst verschluckt wird, so ergibt sich, daß mit steigender Anthracenkonzentration die stationäre Dianthracenkonzentration immer noch steigt, wenn schon längst praktisch alles auffallende Licht vom Anthracen verschluckt wird.

Es ist auch versucht worden (Byk, Weigert 1908), die Geschwindigkeit der Dianthracenbildung nicht so zu berechnen, daß gleichen absorbierten Lichtmengen gleiche chemische Umsätze entsprechen, sondern gleiche Leistungen an chemischer Arbeit, eine Annahme, die mancherlei für sich hat, die aber auf zu enger experimenteller Basis steht, um schon jetzt verallgemeinert werden zu können. Diese letztere Annahme steht wiederum in Beziehung zu den oben erwähnten Annahmen der neueren Strahlungstheorie, daß zur Abtrennung eines Elektrons aus dem Molekülverband eine ganz bestimmte, von der Wellenlänge abhängige Energie erforderlich ist.

Alle diese und ähnliche Ansätze, z. B. die Bezugnahme auf die Temperatur der Lichtquelle (Warburg 1907), verlieren durch den Umstand an Wert, daß eigentlich nur ganz wenige genau untersuchte Fälle von umkehrbaren Gleichgewichten bekannt sind.

Weitere umkehrbare photochemische Vorgänge. Untersuchungen von Coehn.

Durch die ultravioletten starken technischen Lichtquellen: Metallbogenlicht, Quarz-Quecksilberdampfampe usw. ist es zwar gelungen, eine ganze Reihe von Reaktionen entgegen der Stabilität, also unter Aufwand von chemischer Arbeit, aufzufinden (Coehn 1906), doch steht deren quantitative Untersuchung noch aus. Eine Reihe von Farbenänderungen im Licht, die im Dunkeln wieder verschwinden — Phototropie —, sowie die Phosphoreszenzerscheinungen gehören vielleicht ebenfalls hierher. Der Chemismus dieser Vorgänge ist noch nicht aufgeklärt.

Häufigkeit lichtempfindlicher Vorgänge.

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, die Frage zu untersuchen, wo am ehesten derartige umkehrbare Vorgänge zu finden sein werden, und wo überhaupt photochemische Vorgänge zu suchen sind. Diese Frage läßt sich wohl nach unserer Kenntnis dahin beantworten, daß jeder Vorgang lichtempfindlich sein muß. Jeder Stoff enthält nach unserer jetzigen Vorstellung Elektronen, die durch die Lichtschwingungen in Mitschwingung versetzt werden, jeder Stoff wird also durch entsprechendes Licht in einen anderen Zustand versetzt und wird daher sich auch chemisch im Licht anders verhalten als im Dunkeln. Die Frage ist nun, ob diese Veränderung groß genug ist, um an chemischen Reaktionen merklich für unsere heutigen Hilfsmittel zutage zu treten. Am ehesten werden chemische Umwandlungen da zutage treten, wo Elektronen in schwachen Feldern relativ leicht abgespalten werden können. Dies wird in erster Linie in den sogenannten Doppelbindungen der organischen Moleküle der Fall sein. Und in der Tat sehen wir, daß eine Unzahl organischer Stoffe

mit Doppelbindungen durch das Licht Änderungen erleiden. Eine strenge Systematisierung steht auf diesem hochinteressanten und wichtigen Gebiete noch aus, indes sind bereits so viele Tatsachen angehäuft, daß eine Klassifizierung wohl nicht mehr lange auf sich warten lassen wird.

Eine Systematik wird hier in jedem Falle dadurch erschwert werden, daß bei den meisten im Sinne der chemischen Affinität verlaufenden Lichtvorgängen allerhand rein chemische Neben- und Folgereaktionen eine große Rolle spielen. Es sind deshalb Beziehungen zu rein optischen Größen zunächst nicht zu erwarten, selbst wenn man annimmt, daß jeder nicht umkehrbaren, d. h. im Sinne der chemischen Affinitäten verlaufenden Reaktion zunächst eine umkehrbare photochemische Umwandlung vorangeht.

Eher lassen sich allgemeine Beziehungen erwarten bei den umkehrbaren photochemischen Vorgängen. Hier zeigen die Annahmen der jetzigen Strahlungstheorie und die Hypothese über die Art der Bindung der einzelnen Atome untereinander gewisse Wege, die zwar noch nicht konsequent besprochen sind, aber mancherlei Interessantes für die Zukunft versprechen.

Einmal ist versucht worden, die Umwandlung im Licht in Zusammenhang zu bringen mit der Temperatur der Strahlungsquelle (Warburg 1907). Da im Sinne der Strahlungstheorie die Strahlung von einer hochtemperierten Lichtquelle in gewissem Sinne die gleiche „Temperatur“ hat, und durch Resonanz und Mitschwingung der Elektronen diese Temperatur auf das mitschwingende System übertragen werden kann, so wird in gewissem Sinne das bestrahlte Molekül für sich in den Zustand versetzt, den es bei sehr hoher Temperatur hätte. Es wird also vorzugsweise solche Umwandlungen erleiden können, die bei sehr hoher Temperatur eintreten würden.

Nach anderen Ansichten wird indes diese Übertragung der hohen Temperatur der Lichtquelle auf das mitschwingende System des Moleküls begrenzt durch die Art, wie die Mitschwingung im Molekül aufgenommen und wieder abgegeben wird. Stoffe mit sehr steiler Absorptionsbande (vgl. Seite 315), die nur langsam die Schwingungsenergie in Körpertemperatur umwandeln, werden mehr von der eingestrahlten Energie als Zustandsänderung aufnehmen verglichen mit anderen Stoffen mit flacher Absorptionsbande, die rasch die eingestrahlte Energie in Körpertemperatur umwandeln, also keine hinreichende Energiezunahme erleiden können. Es ist eine Erfahrungstatsache, daß die Stoffe mit steiler Absorptionsbande in vergleichbaren Fällen lichtempfindlicher sind, als die Stoffe mit breiter Absorptionsbande. Wir werden also die ersten als lichtempfindlicher bezeichnen müssen als die der zweiten Klasse, und werden im allgemeinen erwarten dürfen, daß bei photochemischen Reaktionen aus Stoffen der ersten Klasse Stoffe der zweiten Klasse entstehen, wenn das Licht alle Farben enthält.

Anders ist es natürlich, wenn man mit einfarbigem Lichte arbeitet, dann wird der Satz einfach lauten: Stoffe, die das Licht absorbieren, haben das Bestreben, sich in solche Stoffe umzuwandeln, die das Licht schwächer

Beziehung der
Lichtempfind-
lichkeit zu an-
deren Eigen-
schaften.

absorbieren. Wir kennen tatsächlich Fälle, wo ein und dieselbe umkehrbare Reaktion in dem Licht einer Farbe in der einen Richtung, in dem Licht anderer Farbe in der anderen Richtung geht.

In der Farbenchemie gewinnen diese Beziehungen eine anschauliche Bedeutung: Da die Farben, die wir als leuchtend bezeichnen, durch sehr steile, scharf abgegrenzte Absorptionsbanden charakterisiert sind, während die gebrochenen schwärzlichen Nuancen breite und flache Absorptionsbande zeigen, so ergibt sich aus diesen theoretischen Überlegungen der auch von der Praxis bestätigte Satz, daß leuchtende Farben lichtempfindlicher sind als gebrochene.

Photochemie
des Silbers.

Spezielle Probleme. Es erübrigt noch, auf einige spezielle Probleme der Photochemie kurz einzugehen, die seit Beginn der bewußten photochemischen Forschung von jeher die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben. Es sind dies die chemischen Vorgänge bei der Änderung der Silbersalze in der Photographie, ferner die Verarbeitung der Kohlensäure im Lichte durch die grünen Teile der Pflanzen, und endlich die Vorgänge, die sich auf der lichtempfindlichen Netzhaut des Auges beim Sehen abspielen.

Nur kurz kann auf den Chemismus der Veränderung der Silbersalze, speziell der Silberhaloide eingegangen werden, da diese Frage im Kapitel Photographie ausführlicher behandelt wird. Hier soll nur ganz kurz die Geschichte des Problems besprochen werden.

Wie erwähnt, hielt Scheele das geschwärzte Produkt, das aus Silberchlorid und den Analogen im Lichte entsteht, für Silber, während Berthollet zum erstenmale die Ansicht aussprach, daß es sich um etwas anderes als Silber handelt. Choiselet und Ratel (1843) glaubten in diesem Produkt eine niedere Chlorierungsstufe des Silbers, sogenannten Halbchloresilber zu sehen, während Gutrie und Draper (1857) es für eine „lockere“ Verbindung von „passivem“ Silber mit dem überschüssigen Chloresilber, also als eine „Anfärbung“ ansprach. Mannigfache Versuche sind nun zur Stütze der einen oder der anderen Ansicht angeführt worden, ohne daß man sagen könnte, daß zurzeit die eine oder die andere Ansicht vollständig gestützt sei.

Kompliziert wird die Erscheinung dadurch, daß neben der notorisch chemischen Veränderung der Silberhaloide im Licht noch eine rein mechanische Zerkleinerung, Zerstäubung eintritt (Schultz-Sellak 1871), die in gewissem Sinne gegensätzlich zu der chemischen ist: alle Umstände, die die eine begünstigen, verhindern die andere (Lüppo Cramer 1909). Für den Chemismus der Veränderung waren die bahnbrechenden Arbeiten von Carey Lea (1887) über die Möglichkeit, lösliches kolloidales Silber herzustellen, von allergrößter Bedeutung, sowie seine Versuche, die im Licht entstehenden geschwärzten Produkte, denen man provisorisch den Namen Photohaloide beilegte, auch auf rein chemischem Wege herzustellen.

Daß es sich um ein chlorärmeres Produkt, andererseits aber nicht um ein gewöhnliches metallisches Silber handelt, darin sind alle Forscher einig, nicht aber über die Natur dieses chlorärmeren Produktes. Während die Nachfolger

von Draper zur Stütze ihrer Ansicht anführen, daß die Isolierung der hypothetischen Subhaloide (z. B. Ag_2Cl) nicht gelungen sei, daß man durch gemeinsames Fällen von kolloidalem Silber und kolloidalem Silberhaloid Absorptionsverbindungen erhalten könne, die in fast allen Eigenschaften, auch in der Farbe, den im Licht entstandenen Produkten ähnlich sind, daß derartiges adsorbiertes Silber auch in anderen Fällen weitgehend gegen den Angriff chemischer Agenzien geschützt wird, wodurch eine der Hauptstützen der Subhaloidtheorie entkräftet wird, führen die Anhänger der Subhaloidtheorie dagegen an, daß die Existenz von Verbindungen des Typus Ag_2X wenigstens in einigen Fällen unzweifelhaft ist, daß beim allmählichen Hinzufügen von Chlor zu Silber gerade in dem Punkte, wo die Zusammensetzung Ag_2X entspricht, eine sehr plötzliche Änderung in einer ganzen Anzahl von Eigenschaften eintritt, daß ferner die notorische Bildung von Photohaloiden bei der Chlorierung von metallischem Silber nur schwer zu erklären ist, da man annehmen müsse, daß das metallische Silber zuerst in kolloidalen Zustand übergeht und dann adsorbiert wird, daß auch bei der sogenannten Adsorption chemische Vorgänge sicher eine mitwirkende Rolle spielen. Die Frage ist mithin noch ungelöst und wird noch manche Untersuchung kosten, um so mehr, als es sich hier möglicherweise um einen Übergangsfall handelt, wo die rein chemischen Verbindungen in die sogenannten Adsorptionsverbindungen, Oberflächenverbindungen, übergehen.

Ebenfalls nicht übertrieben viel weiß man von dem Chemismus der Kohlensäureassimilation. Man weiß zwar, daß hierbei im Licht Kohlensäure und Wasser verschwindet und an deren Stelle quantitativ Sauerstoff und Kohlehydrate (Dextrin, Stärke usw.) entstehen, man weiß, daß dieser Prozeß sich am grünen Farbstoff der Blätter, dem Chlorophyll, abspielt (Pfeffer), man weiß, daß die Reaktion nur in den Strahlen stattfindet, die vom Chlorophyll absorbiert werden (Timirjaseff, Engelmann), daß also das Chlorophyll ein photochemischer Katalysator ist; man weiß, daß der gesamte Vorgang entgegen der chemischen Affinität sich abspielt, und man weiß, daß die Ausnutzung der absorbierten Lichtenergie eine außerordentlich weitgehende, fast quantitative (Brown 1905, Weigert 1911) ist, nicht aber weiß man, in welcher Weise das Chlorophyll die Umsetzung bewirkt, da es leider bisher nicht gelungen ist, den in der lebenden grünen Pflanze sich abspielenden Vorgang im Reagenzglas zu wiederholen. Zu vermuten ist ja, daß die Kohlensäure und das Wasser, die für die wirksamen Strahlen durchlässig sind, nicht direkt photochemische Änderungen erleiden, sondern daß sie sich zunächst an das Chlorophyll chemisch anlagern und hier dann ihre Änderung erleiden. Zu vermuten ist auch, daß bei der Spaltung der Kohlensäure zunächst Formaldehyd entsteht, der sich weiter unter Mitwirkung des Wassers zu Stärke polymerisiert (Baeyer 1870).

Doch dies sind alles Vermutungen, und erst die mit so großem Erfolge neuerdings durch Willstätter fortgeführten Arbeiten über die chemische Natur des Chlorophylls, in denen er sich auf die älteren Arbeiten von March-

Kohlensäure-
assimilation.

Untersuchungen
Willstätters.

lewski (1900) stützt, versprechen auch in dieser Hinsicht eine weitere Aufklärung dieses Problems.

Photochemie
des Sehens.

Recht mangelhaft sind auch trotz zahlreicher dahin gehender Untersuchungen (Kühne, v. Kries, Henri) unsere Kenntnisse der photochemischen Vorgänge im Auge. Rein physiologisch ist festgestellt worden, daß wir im Auge zwei verschiedene Sehapparate besitzen (v. Kries); während der eine bei hellem Licht funktioniert und bei normalen Menschen farbentüchtig ist, tritt der andere, der Dunkelapparat, in Funktion, wenn das Auge gezwungen ist, im Dunkeln räumlich zu unterscheiden. Nur dieser letztere Dunkelapparat ist auch von chemischer Seite einigermaßen studiert. Man weiß, daß beim Dunkelsehen (Dämmerungssehen) das Auge Farben nicht mehr unterscheiden kann, sondern nur Helligkeiten; man weiß, daß das Sehen mit dem Dunkelapparat geknüpft ist an das Vorhandensein eines besonderen lichtempfindlichen Farbstoffes in der Netzhaut, des Sehporpurs (Kühne, v. Kries) und man hat auch durch neuere Untersuchungen (Henri) festgestellt, daß die Zersetzlichkeit des Sehporpurs durch Licht verschiedener Lichtwellenlängen, die sich durch eine Entfärbung kundgibt, parallel geht mit der Empfindlichkeit des dunkel adaptierten Auges für diese verschiedenen Farben: je stärker eine Farbe das Ausbleichen bewirkt, um so heller (aber farblos) erscheint sie dem Auge. Im Dunkeln wird der entfärbte Sehporpur immer wieder regeneriert, und es ist von photochemischem Interesse, die Möglichkeiten der Art dieser Regeneration zu besprechen. Es wäre möglich, daß die Entfärbung des Sehporpurs ein nicht umkehrbarer, nur in einem Sinne verlaufender Vorgang ist, der also an sich die Tendenz hat, stattzufinden, und durch Licht nur beschleunigt wird. Die Regeneration des Sehporpurs würde dann durch Zufuhr neuen Sehporpurs mittelst eines sehr ausgebildeten Adersystems bewirkt werden. Es ist aber auch möglich, daß es sich hier um einen umkehrbaren photochemischen Vorgang handelt, bei dem also nach Aufhören der Belichtung der Sehporpur restlos aus seinem ausgebleichten Produkt wieder zurückentsteht.

Dies ist unwahrscheinlich, weil bei wiederholtem Belichten und Verdunkeln von Sehporpur die Farbänderung immer kleiner und kleiner wird und schließlich ganz verschwindet (Garten). Am wahrscheinlichsten ist es daher, daß es sich hier um eine Regeneration auf chemischem Wege handelt, d. h. um einen Vorgang, den man als einen scheinbar umkehrbaren bezeichnen kann. Auch derartige Vorgänge sind im Laboratorium studiert worden, und sie stehen in nahem Zusammenhang mit den photochemischen Katalysen. An einem gut studierten bereits erwähnten Beispiel mag das Wesentliche hier erläutert werden.

Scheinbar um-
kehrbare Vor-
gänge.

Wenn man durch ein Gemenge von phosphoriger Säure und Jodwasserstoff im Dunkeln Sauerstoff durchleitet, oder das Gemenge mit Sauerstoff sättigt, so wird die Mischung farblos sein. Belichtet man das Gemenge, so wird man eine zunehmende Braunfärbung beobachten infolge der Oxydation des Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff zu Jod. Diese Zunahme wird aber nicht unbegrenzt sein, denn in dem Maße, wie die Konzentration des Jods

zunimmt, wird dieses auch zunehmend rascher mit der phosphorigen Säure reagieren und wieder zu Jodwasserstoff reduziert werden. Beim Verdunkeln wird dann das Jod infolge seiner Reaktion mit phosphoriger Säure wieder verschwinden und die Lösung wird farblos werden, um bei erneutem Belichten wieder Jod auszuscheiden. Wir haben also in bezug auf das Jod und den Jodwasserstoff eine weitgehende Analogie mit den wirklich umkehrbaren Vorgängen, z. B. der Bildung von Dianthracen im Licht: Entstehen von Jod resp. Dianthracen im Licht, Wiederverschwinden im Dunkeln; eine um so höhere stationäre Konzentration des Jods bzw. Dianthracens, je stärker das Licht ist.

Aber in einer fundamentalen Hinsicht unterscheiden sich die beiden Vorgänge wesentlich. Während nach unseren jetzigen Kenntnissen die Umwandlung von Anthracen in Dianthracen im Licht, und die Rückverwandlung im Dunkeln unbegrenzt häufig stattfinden kann, kann man einen Wechsel zwischen Jod und Jodwasserstoff nur so lange stattfinden lassen, als hier andere Stoffe, in unserem Fall Sauerstoff und phosphorige Säure, vorhanden sind. Denn bei jedem Zyklus wird ja eine Portion Sauerstoff und eine Portion phosphorige Säure verschwinden, so daß sich über das Entstehen und Verschwinden des Jods der einsinnige, nicht wieder umzukehrende Vorgang der Oxydation der phosphorigen Säure durch Sauerstoff kausal darüberlagert (Luther und Plotnikow 1907).

In zahlreichen Fällen, wo man nach der flüchtigen Betrachtung umkehrbare photochemische Vorgänge anzunehmen geneigt war, hat eine nähere Analyse ergeben, daß es sich nur um derartige scheinbar umkehrbare Vorgänge handelt. Auch bei dem Ausbleiben des Sehpurpurs im Licht und seiner Wiederherstellung scheint es aus mancherlei Gründen sich um einen derartigen Vorgang zu handeln.

Noch weniger wissen wir über die chemischen Vorgänge im Hellapparat, und nur gewisse psycho-physiologische Tatsachen können zu Theorien die ersten Fundamente liefern. So ist z. B. bekannt, daß die Empfindung einer jeden uns bekannten Farbennuance durch die gleichzeitige Einwirkung von höchstens drei Farbennuancen auf das Auge hervorgerufen werden kann. Dies hat zu der bekannten Young-Helmholtzschen Annahme geführt, daß im Hellapparat die photochemische Veränderung dreier voneinander unabhängigen lichtempfindlichen Substanzen den Sehakt vermittelt. Zahlreiche Beobachtungen an partieller Farbenblindheit sprechen dafür, obgleich wiederum von physiologischer Seite (Hering und seine Schüler) Einwände gegen diese Annahme erhoben worden sind.

Schluß. Wichtigkeit der Photochemie. Es ist unzweifelhaft, daß jede Förderung der Kenntnisse auf diesem Gebiete von außerordentlich großer Bedeutung für unsere ganze Kultur sein muß und sein wird. Es darf ja nicht vergessen werden, daß der größte Teil unserer ganzen Kultur sich auf die Möglichkeit des Sehens aufbaut. Jede Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet, jede Möglichkeit unsere Lichtquellen auf Grund photochemischer Beziehungen besser auszunutzen, Schädigungen des Auges auszuschalten,

nützliche Seiten zu entwickeln, wird der Hygiene des Sehens und damit unserer ganzen Kultur zugute kommen.

Aber nicht auf dieses Gebiet allein beschränkt sich die Wichtigkeit der zukünftigen Photochemie. Eine außerordentlich viel größere Bedeutung hat ja bereits für unser ganzes wirtschaftliches Leben ein anderer photochemischer Vorgang, der der Assimilation der Kohlensäure im grünen Blatt erlangt. Nicht nur, daß unsere ganze Land- und Forstwirtschaft und damit direkt unsere ganze Ernährung einzig und allein auf diesen einen photochemischen Vorgang sich gründet, hat diese Reaktion insofern noch eine ganz besondere wichtige prinzipielle Bedeutung dadurch, daß sie der einzige Vorgang ist, bei dem wir rationell wenigstens einen Teil der enormen uns zuströmenden Sonnenenergie gewinnen und anhäufen. Im übrigen zehren wir ja zum großen Teil in unserer Technik von der Kohle, dem gewaltigen Rest prähistorischer Pflanzen, die ebenfalls durch jahrtausendelange Wirkung der chemischen Arbeit des Sonnenlichtes entstanden sind. Nur zu einem geringen Bruchteil verwenden wir in anderer Form die Sonnenenergie: durch Ausnutzung der Wasserkräfte, deren zu Tale stürzendes Wasser durch die Wärmestrahlung der Sonne auf ein höheres Niveau gehoben wurde.

Die mechanische Wärmetheorie läßt indes ohne weiteres erkennen, daß die Ausnutzung der Sonnenstrahlen in dieser Form außerordentlich unrationell ist: der größte Teil der zugestrahlten Energie wird von der Erde wiederum unproduktiv in das Weltall zurückgestrahlt.

Dagegen lehren allgemeine Überlegungen der Energielehre, daß gerade in den umkehrbaren photochemischen Vorgängen, wenn auch zunächst nur gedanklich, die Möglichkeit vorliegt, die Sonnenenergie praktisch vollständig in Gestalt chemischer Energie zu sammeln und aufzuhäufen, wie dies bei den wenigen von den grünen Blättern absorbierten Strahlen ja der Fall ist. Es ist unzweifelhaft, daß, wenn einmal die natürlichen Energiequellen, Steinkohlen und Wasserkräfte, bei dem stets wachsenden Energiebedarf der Industrie ausgenutzt sein werden, dann immer dringender und dringender die Forderung an die angewandte Wissenschaft treten wird, die unendlich reiche Energiezufuhr seitens der Sonne rationeller als jetzt auszunutzen. Es ist das Bewußtsein beschämend, daß der größte Teil unserer Energieumsetzungen in der Industrie sich aufbaut auf diesem einzigen, zufälligen, ohne Zutun des Menschen entstandenen photochemischen Vorgang: auf der Kohlensäureassimilation. Selbst die Land- und Forstwirtschaft, die doch auch jetzt ganz und gar von diesem einen zufälligen photochemischen Vorgang leben, haben nie einen ernstlichen Versuch gemacht, etwa durch Züchtung neuer chlorophyllähnlicher Stoffe weitere Strahlen ihren Zwecken nutzbar zu machen.

Nur gering sind denn auch die technischen Erfolge der Photochemie. Auch abgesehen von den in der Photographie verwendeten photochemischen Vorgängen werden zwar bereits eine Anzahl Vorgänge in der Technik durch Licht beeinflußt; zwar ist die ganze Farbenindustrie in letzter Instanz auf dem photochemischen Vorgang des Sehens begründet und macht bei der Suche nach neuen

Nuancen und nach besonders lichtempfindlichen Farbstoffen weitgehend von den empirischen Spezialbeziehungen der Photochemie Gebrauch, aber noch ist die Anwendung der Photochemie in der speziell chemischen Industrie lange nicht zu der Bedeutung gediehen, wie man auf Grund des jetzigen Entwicklungsganges für die Zukunft vermuten darf.

Nach unseren jetzigen Vorstellungen hat jede Bindung in einem komplizierten Molekül ihre eigene Schwingungszahl, die auf eine ganz bestimmte Wellenlänge des Lichtes am stärksten anspricht. Wie man auf einem Klavier durch dosierten Anschlag der Tasten gewollte Harmonien hervorbringen kann, so wird man, wenn einmal unsere Kenntnis dieser Beziehungen hinreichend gediehen ist, in einem Gemenge verschiedener Stoffe durch geeignet dosiertes Licht ganz bestimmte Bindungen erregen, lockern und zur Reaktion bringen können. Wir werden dadurch nicht nur wichtige wissenschaftliche Aufschlüsse erhalten, sondern auch wertvolle technische Vorgänge ermöglichen.

Das ist, um bei unserem Bilde zu bleiben, photochemische Zukunftsmusik. Aber die Hoffnung auf die Zukunft ist ja immer der beste Teil einer werdenden Wissenschaft.

Literatur.

Zum eingehenden Studium der Photochemie seien folgende Werke empfohlen: WEIGERT, Die chemischen Wirkungen des Lichtes (Stuttgart, Enke); BENRATH, Lehrbuch der Photochemie (Heidelberg, Winter); PLOTNIKOW, Photochemie (Halle, Knapp). Ferner: LEY, Farbe und Konstitution (Leipzig, Hirzel), KAUFFMANN, Valenzlehre (Stuttgart, Enke), STARK, Atomdynamik (Leipzig, Teubner). Endlich sei auf die zusammenfassenden Vorträge über Photochemie und Spektralanalyse auf den Jahresversammlungen 1908 und 1912 der Deutschen Bunsengesellschaft (Zeitschr. f. Elektrochemie 1908 und 1912) hingewiesen. Sehr zahlreiche photochemische Reaktionen sind erwähnt in EDER, Ausführliches Handbuch der Photographie, Bd. I, 1 u. 2 (Halle, Knapp), ferner in den älteren Sammelwerken: LINK und HEINRICH, Über die Natur des Lichtes (1808); FIEDLER, De lucis affectibus chemicis in corpora anorganica (1835); R. HUNT, Researches on light (1854); E. BECQUEREL, La lumière (1867).