

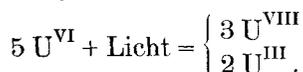
Photolyse und Elektrolyse

von

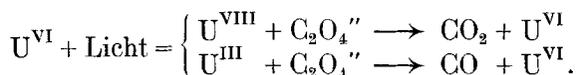
Emil Baur.

(3. VI. 18.)

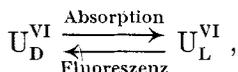
Die Untersuchung des *Becquerel*-Effektes am Uranylsulfat durch *G. Trümpler*¹⁾ und der Zersetzung des Uranylformiates im Licht durch *E. Hatt*²⁾ hatten ergeben, dass belichtete Uranylsalzlösungen sich so verhalten, als ob sie eine höhere und eine niedere Oxydationstufe des Urans, z. B. U^{VIII} und U^{III} , nebeneinander enthielten. Der primären chemischen Lichtwirkung wäre sonach die folgende Formel zu geben:



Die belichtete Uranylösung hat dementsprechend sowohl oxydierende, wie reduzierende Eigenschaften. Dieses Verhalten legt es nahe, die durch Uranylsalze bewirkte Lichtkatalyse der Oxalsäure als gleichzeitige Reduktion und Oxydation aufzufassen, nach dem Schema³⁾:



Hierdurch wird ein Verständnis der photochemischen Sensibilierung angebahnt, wenn wir an die Stelle des Uranyliions den sensibilisierenden Farbstoff treten lassen. Eine gewisse Schwierigkeit bildet bei den Farbstoffen die chemische Charakterisierung höherer und niederer Valenzstufen. Dieselbe entfällt aber, wenn wir beachten, dass auch beim Uran dem angenommenen Zerfall in äussere Valenzstufen ein Zwischenzustand vorher gehen muss, der mit der Absorption des einfallenden Lichtes und der Aussendung von Fluoreszenzstrahlung zusammenhängt, nach dem Schema:



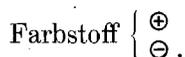
¹⁾ *G. Trümpler*, Beiträge zur Theorie der Urano-Uranylsulfat-Photoketten. Z. ph. Ch. **90**, 385 (1915).

²⁾ *E. Hatt*, Über die Photolyse des Uranylformiates. Dissert. Lpz. Engelmann 1917.

³⁾ *E. Baur*, Photolyse der Uranylsalze, Vierteljahrsh. d. Naturforsch. Ges. Zürich. **62**, 201 (1917).

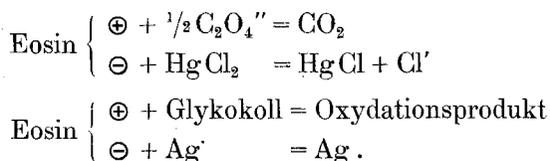
wo die Indizes D und L den „Dunkel“- und den „Licht“-zustand des Uranyls bezeichnen. Nun haben wir aber guten Grund, die Fluoreszenz mit der Rückkehr gestörter oder gelockerter Valenzelektronen in ihre Gleichgewichtslage in Beziehung zu setzen. Unter dem Lichtzustand haben wir also nichts anderes zu verstehen, als die Ausbildung einer elektrischen Polarisierung im Molekül.

Wenn nun der positive Pol die Eigenschaften einer Anode, der negative aber die Eigenschaften einer Kathode besitzt, erlangt hiermit das Molekül gleichzeitig oxydierendes und reduzierendes Vermögen. Somit werden wir nicht fehlgehen, wenn wir den Lichtzustand z. B. eines Farbstoffes durch das Auftreten einer Volta'schen Potentialdifferenz innerhalb des Moleküls bestimmen. Dieser Zustand der photochemischen Polarisierung sei durch das Symbol dargestellt:

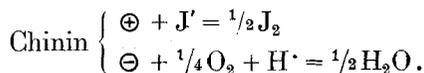


Indem eine eintretende chemische Lichtwirkung in der Verichtung dieser Ladungen besteht, erkennt man die Photolysen als molekulare Elektrolysen.

So kommt die Zersetzung der *Eder'schen* Lösung durch Eosin¹⁾ im Licht auf kathodische Reduktion des Quecksilberchlorids zu Kalomel und anodische Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure hinaus; oder die Sensibilisierung des Bromsilbers in der photographischen Platte auf kathodische Reduktion des Silberions und anodische Oxydation der Gelatine oder einer ihrer Bestandteile; nach dem Schema:



Ganz entsprechend ist die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Sauerstoff mit Chinin im Licht²⁾ darzustellen:



1) *O. Gros*, Z. ph. Ch. **37**, 192 (1901).

2) *Pinnow*, B. **34**, 2528 (1901).

Die mit den Ladungen in chemische Wechselwirkung tretenden Stoffe übernehmen die Rolle kathodischer und anodischer Depolarisatoren, und es eröffnet sich die Aussicht, alles, was wir über elektrolytische Depolarisation wissen, sofort auf die Photo-lysen anzuwenden.

Das nachfolgend Mitzuteilende soll dazu dienen, die Zulässigkeit und die Verwertung dieses Prinzips zu zeigen.

Die erste Frage wird die sein, wie gross die Volta'sche Spannung anzunehmen sei, die das Licht in dem Molekül des Empfängers hervorbringt. Wir gelangen alsbald in den Stand, diese Spannung zu berechnen, wenn wir uns auf den Boden der Quantenlehre stellen, wonach die Absorption des Lichtes nicht stetig, sondern in Absätzen erfolgt, deren Grösse durch *Planck's* Elementarquanten gegeben sind, und noch die Vorstellung hinzunehmen, dass das Energiequantum eine ein-mal-einwertige Ladung erzeugt, und dass das Molekül im allgemeinen nicht im Stande ist, ein zweites Quantum zu absorbieren, ehe es die durch Absorption des ersten Quantums gewonnene Energie auf irgend eine Weise wieder los geworden ist. Wir haben dann einfach die Gleichung: die von einem Mol absorbierte und gespeicherte Lichtenergie $N \cdot h \cdot \nu$ ist, in Joules ausgedrückt, gleich der Valenzladung $F (= 96540 \text{ coul.})$ mal der gesuchten Potentialdifferenz E . Oder, da

$$F = N \cdot e$$

ist, wo e die elektrische Elementarladung in Coulomb und N die *Avogadro'sche* Zahl bedeutet, so folgt:

$$N \cdot h \cdot \nu \cdot 10^{-7} = N \cdot e \cdot E \text{ Joule}$$

$$\frac{h \nu}{10^7 \cdot e} = \frac{6,5 \cdot 10^{-27} \cdot \nu}{10^7 \cdot 1,4 \cdot 10^{-19}} = 4,65 \cdot 10^{-15} \cdot \nu = E \text{ Volt.}$$

Beispielsweise erhält man für:

die Na-Linie	$\lambda = 589 \mu\mu$ (gelb)	$E = 2,4 \text{ Volt}$
die Hg-Linie	$\lambda = 435 \mu\mu$ (blau)	$E = 3,2 \text{ Volt}$
die Hg-Fluoreszenzlinie	$\lambda = 253,6 \mu\mu$ (ultraviolett)	$E = 5,5 \text{ Volt}$
die γ -Strahlenwellenlänge	$\lambda = 0,012 \mu\mu$ (R=Strahl) ¹⁾	$E = \text{ca } 100\,000 \text{ V.}$

Wir sehen, dass schon durch die Quantenabsorption sichtbaren Lichtes Polarisationen erzeugt werden, die die E. M. K. des Bleisammlers übertreffen. Man könnte also durchaus erwarten, dass

¹⁾ *Rutherford*, Ph. Mag. [6] **34**, 153 (1917).

ein fluoreszierender, oder überhaupt photochemisch empfindlicher Farbstoff im Stande sein würde, im Licht eine Knallgas-Elektrolyse zu unterhalten¹⁾. Auch für die Reduktion der Kohlensäure zur Kohlenhydratstufe unter Sauerstoffentwicklung ist aller nur wünschbare Spielraum vorhanden. Wenn trotzdem Photolysen mit so erheblicher Energiezufuhr sehr selten sind, so muss man dreierlei bedenken: Zunächst ist vom Standpunkt des *Ohm'schen* Gesetzes zwischen der E. M. K. der offenen Kette und der für die Elektrolyse nutzbaren Klemmenspannung zu unterscheiden. Vermutlich liegen im molekularen Photo-Polarisator die Dinge so, dass nur ein kleinerer Teil seiner E. M. K. überhaupt elektrolytisch verwertbar ist. Zu zweit sind die oben gerechneten Spannungen Grenzwerte, die zu äusserer Wirkung nur dann voll zur Verfügung stehen, wenn vom Lichtinhalt des Moleküls nicht ein Teil in Wärme (Dämpfung des Resonators) oder in Strahlung (Fluoreszenz) übergeht. Und schliesslich wirkt der Chemismus der Depolarisation auf den elektrolytischen Effekt verkleinernd oder ganz auslöschend ein. Die molekulare Elektrolyse verläuft ohne Diaphragma. Das anodische Elektrolysenprodukt wird die Kathode depolarisieren und umgekehrt. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei einer Wechselstromelektrolyse. Aus allem zusammengenommen ergibt sich, dass zum Zustandekommen einer Photolyse eine Reihe von günstigen Bedingungen zusammentreffen müssen, die zum Teil in der individuellen Struktur des Empfängers, zum Teil in dem speziellen reaktionskinetischen Verhalten der heraus-zu-elektrolysierenden Stoffe liegen.

Einerlei aber, welcher Bruchteil der photochemischen Polarisations-Spannung elektrolytisch zur Geltung kommt, immer ist der photochemische Umsatz nunmehr wie jede andere Elektrolyse durch das *Faraday'sche* Gesetz vorgeschrieben. Die Voraussetzung, dass die Absorption von einem Energiequantum je eine positive und negative Elementarladung erzeugt, führt also sofort zu der von *Einstein* ausgesprochenen photochemischen Äquivalenzbeziehung. Bekanntlich forderte *Einstein*²⁾, dass die Aufnahme von 1 Quantum durch ein lichtempfindliches ein-mal-einwertiges Molekül gerade hinreiche, um dieses zu dissoziieren. Diese Regel, durch die eine feste stöchiometrische Grundlage für die ganze Photochemie geschaffen wurde, erweist sich nunmehr als ein Spezialfall

¹⁾ Vergl. *E. Baur*, Schw. Ch. Z. **2**, 40 (1918).

²⁾ W. [4] **17**, 132 (1905).

des *Faraday'schen* Gesetzes, wenn eben die primäre Wirkung der Quantenabsorption in der Schaffung einer ein-mal-einwertigen elektrischen Polarisation des Empfängers erblickt werden darf.

Kommt im einzelnen Fall eine geringere, als die nach *Einstein* zu erwartende „Quanten-Empfindlichkeit“ heraus, wie sehr häufig bemerkt worden ist, so haben wir den Fehlbetrag offenbar der gegenseitigen Depolarisation der Elektrolysenprodukte zuzuschreiben.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein merklicher oder erheblicher photochemischer Umsatz tatsächlich erreicht wird, wächst natürlich mit wachsender E. M. K. der photochemischen Polarisation, also mit wachsendem ν . Daher rührt die alte Regel, dass die ultravioletten Strahlen die vorzugsweise chemisch wirksamen sind, namentlich, wenn es sich um schwer zu zerlegende Verbindungen, allgemeiner: um Elektrolysen handelt, deren Produkte Stoffe von hohem Oxydations- oder Reduktionspotentialen sind.

Stets musste auffallen, dass die Lichtreaktionen wesentlich temperatur-unempfindlich sind. Schon dieser Umstand zeigt uns, dass der Umsatz im Licht an die absorbierte Lichtenergie gebunden ist. Hierdurch tritt die Photochemie von vornherein in starke Analogie zu der Elektrochemie, wo ja auch der Umsatz durch die in das System hineingeschickte elektrische Energie geregelt ist. Wiederholt ist auf diese Homologie hingewiesen worden. Sie nimmt in der photochemischen Kinetik die Gestalt an, dass der Umsatz bei völliger Absorption des wirksamen Lichtes grundsätzlich von der „nullten Ordnung“, d. h. eben nur abhängig von der hineingeschickten Energie sein müsse, was die Erfahrung tatsächlich weitgehend bestätigt.

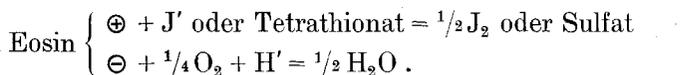
Der gewonnene Standpunkt vermag aber auch die intimeren Eigentümlichkeiten der photochemischen Kinetik zu erklären; vor allem die häufig beobachteten Hemmungen. Die Entdeckung solcher Hemmungen bei der Photolyse der Uranyl-salze durch *G. Trümpler* und *E. Hatt* liefert ja für meine Betrachtung die experimentelle Grundlage. Dass die hemmende Wirkung, die Sauerstoff auf sehr verschiedene Photolysen ausübt, als kathodische Depolarisation zu verstehen sei, ist schon von *E. Hatt*¹⁾ hervorgehoben worden.

Da die Produkte der Elektrolyse gewöhnlich die Eigenschaft haben werden, die andere Elektrode zu depolarisieren, so wird

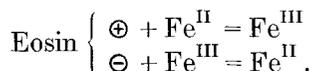
1) Dissertation. S. 47—48.

die Selbstbremsung der Photolyse, ihre „Vergiftung“ durch die Reaktionsprodukte, ein gewöhnlicher, sozusagen fast normaler Fall sein. Die Arbeiten *Chr. Winther's* und auch frühere Nachrichten liefern dafür genügend Belege.

So wird erwähnt, dass im System Eosin, Jodkalium und Sauerstoff im Licht Jod frei gemacht wird, das man durch Thio-sulfat beseitigen kann¹⁾. Je mehr Tetrathionat in der Lösung sich anhäuft, desto langsamer geht die weitere Jodausscheidung von statten. Das Tetrathionat „vergiftet“ die Reaktion. Dies ist offenbar so zu deuten, dass das Tetrathionat als anodischer Depolarisator mit dem Jodion in Konkurrenz tritt und es mehr und mehr verdrängt. An die Stelle der durch Licht beschleunigten und durch Eosin sensibilisierten Oxydation des Jodions tritt diejenige des Tetrathionats zu Sulfat, nach dem Schema:



Im System Ammoniumoxalat, Quecksilberchlorid und Eosin hört nach *Chr. Winther* und *Oxholt-Howe*²⁾ die Lichtwirkung auf, bevor alles Oxalat zersetzt ist. Da in der *Eder'schen* Lösung gewöhnlich Spuren von Eisensalzen enthalten sind, so wird dies von den Autoren in Beziehung gebracht zu dem Einschlafen der Photolyse des Kaliumferrioxalates nach *H. Schiller*³⁾. In der Tat werden Eisensalze im Stande sein zu depolarisieren nach dem Schema:



Je mehr derartige zyklische Reaktionen vorherrschen, desto mehr treten natürlich die sichtbaren chemischen Lichtwirkungen zurück.

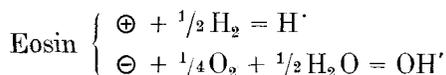
Wenn nun die Photolysen in der dargelegten Weise molekulare Elektrolysen sind, so ist es leicht, durch Kombination aller tauglichen Empfänger, speziell der sensibilisierenden Farbstoffe, mit allen Reduktions- und Oxydationsmitteln beliebig viele Systeme anzugeben, an denen chemische Lichtwirkungen zu erwarten sind. Nur unterliegt die Auswahl von vornherein einschränkenden Bedingungen, einmal dadurch, dass die Systeme, wenn schon instabil, doch im Dunkeln sich nicht merklich umsetzen sollen, sodann

¹⁾ *W. Straub*, Münch. medicin. Wochenschr. **51**, 1093 (1904).

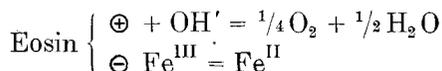
²⁾ *Z. wiss. Phot.* **13**, 89 (1913).

³⁾ *Z. ph. Ch.* **80**, 641 (1912) und *C. Schaper*, Ebenda, **72**, 318 (1910).

dadurch, dass die Produkte die Photolyse nicht durch gegenseitige Depolarisation wieder in die Ausgangsstoffe zurückkehren sollen. Wenn z. B. eine fluoreszierende Farbstofflösung nicht von selbst Knallgas entwickelt, so dürfte das Hindernis vielleicht allein darin zu erblicken sein, dass jede Spur Knallgas die Elektroden des Licht-Empfängers sofort depolarisiert, nach dem Schema:



Versucht man, eines der beiden Gase zu retten, indem man der Gegen-Elektrode einen anderen, stärker oder rascher wirkenden Depolarisator darreicht, so stösst man auf die Schwierigkeit, dass dieser alsbald auch die Gegen-Elektrode in Beschlag nimmt. Wenn man z. B., um die Entbindung des Sauerstoffs zu erleichtern, versuchen würde, die Farbstofflösung Ferroion zuzusetzen, in der Absicht, hierdurch die Kathode zu depolarisieren, nach dem Schema:

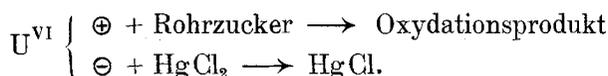


so würde das Ferroion alsbald seinerseits die Anode depolarisieren, wie schon weiter oben besprochen, so dass man als Ergebnis solcher Zusätze nur die Vernichtung der Photo-Polarisation durch zyklische Reaktion erreichen würde. Die Tatsache dieser Wirkung haben wir ja beim *Becquerel*-Effekt und bei der Photolyse der Uranyl-salze kennen gelernt.

Diese Sachlage liefert aber zugleich einen Fingerzeig, wie wir uns zu verhalten haben, um die Absicht einer Photolyse und selbst einer Sauerstoff- oder Wasserstoff-Entwicklung trotzdem zu erzielen. Das Oxydations- oder Reduktionsmittel darf nicht umkehrbar wirken. Dies ist gemeinhin bei den organischen Depolarisatoren der Fall. Z. B. lässt sich Oxalsäure elektrolytisch glatt zu Kohlensäure oxydieren, aber diese nicht ebenso leicht zu jener reduzieren. Ganz besonders vorteilhaft ist es, wenn das Elektrolysenprodukt, statt die entgegengesetzte, nochmals dieselbe Wirkung ausübt. Z. B. erhalten wir bei der Reduktion der Salpeter- oder Chlorsäure zunächst salpetrige oder chlorige Säure, die auch noch oxydieren und sogar rascher als ihre Muttersubstanzen. Ähnlich bekommen wir bei der Oxydation der Zucker Huminsubstanzen usw., die noch stärker reduzieren als der Zucker selbst.

Der vorgetragenen Bedingung entsprechen gerade die bekannten Photolysen der Weinsäure, Oxalsäure, Ameisensäure usw. durch Ferri- und Uranylsalze, ebenso der *Eder'schen* Lösung durch Farbstoffe. Als weitere Belege, und um zu zeigen, wie man sich nach Gefallen photolytisch wirksame Systeme zusammenstellen kann, dienen die folgenden neuen Beobachtungen:

1. Lösungen von Uranylsulfat, mit freier Schwefelsäure, und Quecksilberchlorid erleiden im Licht keinen merklichen Umsatz. Setzt man aber als anodischen Depolarisator Rohrzucker hinzu, so erhält man sofort Abscheidung von Kalomel. Nach einigen Stunden Exposition im Sonnenlicht ist das Quecksilberchlorid ungefähr völlig, das Uranylsulfat aber noch kaum merklich reduziert. Uranylsulfat und Rohrzucker, derselben Besonnung ausgesetzt und darauf mit Sublimat versetzt, ergibt keinen Niederschlag. Es ist also nicht so, dass Rohrzucker zunächst Uranosalz bildete und dieses dann Quecksilberchlorid reduzierte, sondern die Photolyse findet nur statt, wenn Rohrzucker und Sublimat zusammen bei Gegenwart von Uranylsalz als Sensibilator belichtet werden. Die gemeinsame Lösung der drei Stoffe, im Dunkeln aufbewahrt, verändert sich in Wochen nicht merklich. Zur Formulierung der Photolyse schreiben wir:

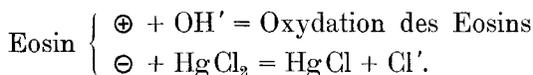


50 ccm $\frac{m}{20}$ UO_2SO_4 , mit Schwefelsäure angesäuert, + 50 ccm 10% Rohrzucker + 50 ccm $\frac{m}{20}$ HgCl_2 ergaben, in einem Messzylinder zwei Stunden lang besonnt: 0,518 g HgCl (das Kalomel wurde hier, wie im Folgenden, durch Titration mit Jodlösung bestimmt).

2. An die Stelle des Quecksilberchlorids kann man Silbernitrat treten lassen. Im Dunkeln verändern sich Lösungen von Rohrzucker plus Silbernitrat plus Uranylsulfat (schwefelsauer) in Wochen nicht merklich. Von der Belichtung der drei binären Lösungen gilt dasselbe wie unter 1.: sie wirkt in einigen Stunden nicht merklich, während die ternäre Lösung in der Sonne sofort unter Silberausscheidung zu dunkeln beginnt.

50 ccm $\frac{m}{20}$ UO_2SO_4 (schwefelsauer) + 50 ccm 10% Rohrzucker + 50 ccm $\frac{m}{20}$ AgNO_3 ergaben nach zwei Stunden Besonnung im Messzylinder eine Reduktion von etwa 9% des vorhandenen Silbernitrates (Ag-Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, in HNO_3 gelöst, mit Rhodanid titriert; gefunden 4,4 ccm $\frac{n}{20}$ Ag.)

3. An Stelle des Uranylsalzes in 1. kann man auch einen Farbstoff treten lassen, z. B. Eosin. Quecksilberchlorid und Eosin geben, wie *Chr. Winther*¹⁾ bereits feststellte, im Licht eine geringe Umsetzung in Kalomel und Oxydationsprodukte des Farbstoffs; nach dem Schema:



Viel besser geht es bekanntlich mit Oxalsäure als anodischem Depolarisator. Aber auch Rohrzucker kann demselben Zwecke dienen. Alsdann bleibt der Sensibilator geschont, die Umsetzung vollzieht sich ungehemmt und ihre Geschwindigkeit wird erhöht, indem die innere Depolarisation an der Anode und Kathode des Lichtempfängers durch die Gegenwart beider äusserer Depolarisatoren (Rohrzucker + HgCl_2) zurücktritt.

80 ccm Eosin (0,5 g/l) + 80 ccm $\frac{m}{20}$ HgCl_2 + 80 ccm 10% Rohrzucker ergaben im Messzylinder nach einigen Stunden Sonnenlicht 0,166 g HgCl = 17,6% des vorhandenen HgCl_2 . Zu bemerken ist, dass starke Adsorption des Farbstoffs am Niederschlag eintritt und dass die ternäre Lösung im Verlauf von zwei Wochen auch im Dunkeln eine geringe Reduktion erkennen lässt.

4. Hatte schon die Untersuchung der Sensibilierung der photographischen Platte durch Farbstoffe gezeigt, dass es sich um eine allgemeine Eigenschaft vorzugsweise der fluoreszierenden Farbstoffe handelt, so erkannten *Jodlbauer* und *Tappeiner*²⁾, dass für die *Eder'sche* Lösung dasselbe gilt. Ganz entsprechende Wahlfreiheit haben wir auch bei den Systemen mit Rohrzucker. So können wir z. B. in 2. Chinin oder Rhodamin statt Uranylsulfat nehmen.

50 ccm Chininsulfat (1 g/l, schwefelsauer) + 50 ccm $\frac{m}{20}$ AgNO_3 + 50 ccm 10% Rohrzucker, im Messzylinder zwei Stunden lang besonnt, wird schwarz, von ausgeschiedenem, fein verteiltem Silber. Die Titration giebt etwa 2% Reduktion. Im Dunkeln erfolgt keine Veränderung; eine kaum merkliche Reduktion bei Belichtung von Chininsulfat und Silbernitrat ohne anodischen Depolarisator.

50 ccm Rhodamin (0,1 g/l) + 50 ccm $\frac{m}{20}$ AgNO_3 + 50 ccm 10% Rohrzucker geben, im Messzylinder zwei Stunden lang besonnt, 3% Reduktion vom angewandten Silbernitrat. Im Dunkeln keine Veränderung.

5. Sind die Photolysen als molekulare Elektrolysen zu verstehen, so ist es im Grunde unerheblich, ob das Resultat der Elektrolyse eine Energiespeicherung ergibt oder nicht. Denn

¹⁾ *Chr. Winther*, Ueber optische Sensibilierung. *Z. wiss. Phot.* **9**, 205 (1911).

²⁾ *B.* **38**, 2602 (1905).

ob das der Elektrolyse unterworfen System in sich stabil ist oder nicht, immer muss eine gewisse Klemmenspannung vorhanden sein, um die Elektrolyse in Gang zu setzen. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint der Wert einer Systematik, die in erster Linie zwischen arbeitsleistenden und sogenannten „katalytischen“ Lichtwirkungen unterscheidet, geringfügig. Die unter 1. bis 4. aufgeführten Sensibilierungen gehören zu den nicht energiespeichernden Photolysen. Ich will nun ein Beispiel geben für eine energiespeichernde. Von *Chr. Winther*¹⁾ ist entdeckt worden, dass die Reaktion



im ultravioletten Licht eine Gleichgewichtsverschiebung nach rechts erfährt. Da das Ferro-Ferri-Normalpotential um 0,12 Volt²⁾ positiver ist als das HgCl_2 - Hg_2Cl_2 -Potential, so vermag eine in gewöhnlicher Weise bereitete Ferrolösung, die durch Luftsauerstoff schon etwas oxydiert ist — es genügt 1% Fe^{III} der Grössenordnung nach —, aus Sublimatlösungen kein Kalomel abzuscheiden. Aber im ultravioletten Lichte der Quarzquecksilberlampe bilden sich nach *Chr. Winther* rund 10% Ferrisalz und eine entsprechende Menge Kalomel.

Diese Gleichgewichtsverschiebung kann nun auch durch sichtbares Licht eingeleitet werden, wenn wir einer Eisenvitriol-Sublimat-Lösung passende sensibilisierende Farbstoffe, z. B. Chinin und Rhodamin, begeben.

70 ccm Chininsulfat (1 g/l) + 70 ccm $\text{m}/20$ HgCl_2 + 70 ccm 1% FeSO_4 bleiben im Dunkeln klar, abgesehen von einigen Ferrihydroxydflocken, die vom gelösten Luftsauerstoff herrühren, während im Sonnenlicht rasch Trübung erfolgt und sich in wenigen Stunden ein ockerfarbener Niederschlag absetzt, der abfiltriert und ausgewaschen Jodlösung entfärbt, da er aus Ferrihydroxyd und Kalomel besteht. Nach zwei Stunden Sonnenlicht wurde erhalten: 0.024 g HgCl .

Versetzt man die Vitriol-Sublimat-Lösung mit Rhodamin, so flockt aus der purpurroten, blau durchsichtigen Lösung nach einiger Zeit (im Dunkeln, wie im Licht) ein roter, ebenfalls blau durchsichtiger Niederschlag aus, der, abfiltriert, mit den Waschwässern wahrscheinlich kolloid durchgeht, geringe Reste von mit Rhodamin angefärbtem Eisenhydroxyd zurücklassend. Diese rühren nur vom

1) *Z. El. Ch.* **18**, 138 (1912) und *Z. wiss. Phot.* **11**, 60 (1912).

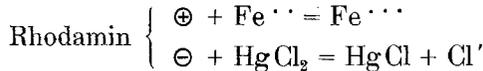
2) *Fr. Auerbach*, Messungen elektromot. Kräfte. Erstes Ergänzungsheft. *Abh. d. deutsch. Bunsenges.* No. 8. Halle 1915. Seite 55.

Luftsauerstoff her und verbrauchen demgemäss, wenn nämlich die Lösung nicht besonnt worden war, kein Jod. Wenn aber eine Besonnung stattgefunden hatte, so verbraucht der entsprechend behandelte Niederschlag Jodlösung. In drei Versuchen nach annähernd gleicher Besonnung wurde erhalten:

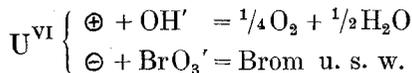
- a) 50 ccm Rhodamin (0,5 g/l) + 50 ccm m/20 HgCl₂ + 100 ccm 1% FeSO₄
0,050 g HgCl = 8,5% vom HgCl₂
- b) 70 ccm Rhodamin (0,1 g/l) + 70 ccm m/20 HgCl₂ + 70 ccm 1% FeSO₄
0,063 g HgCl = 7,5% vom HgCl₂
- c) 50 ccm Rhodamin (0,01 g/l) + 40 ccm m/20 HgCl₂ + 110 ccm 1% FeSO₄
0,007 g HgCl = 1,5% vom HgCl₂

Die Lösung c) setzt den blaustichigen Farbniederschlag nicht ab.

Das Schema dieser Photolyse lautet:



6. Von besonderem Belang wäre es, Systeme zu finden, die Sauerstoff oder auch Wasserstoff entwickelten. Beides gelingt. Um Sauerstoff zu entbinden, versetze man Uranylsulfat (schwefelsauer) mit Kaliumbromat. Hier hat man den Vorteil, dass durch Reduktion des Bromations entstehendes Bromidion nicht bestehen bleiben kann, sondern mit dem übrigen Bromation sofort zu Brom sich umsetzt, das seinerseits Oxydationsmittel ist. Unter diesen Umständen muss dem \oplus -Pol des Photo-Polarisators irgend eine höhere Oxydation entspringen: U^{VIII}, H₂O₂ oder O₂. Es zeigt sich in der Tat, dass solche Lösungen im Licht Sauerstoff entwickeln, nach dem Schema:

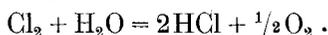


Eine Lösung, die an Uranylsulfat und an Kaliumbromat je $\frac{1}{40}$ molar und an freier Schwefelsäure etwa $\frac{1}{2}$ normal war, wurde in zwei Gasbüretten von je 100 ccm dem Sonnenlicht ausgesetzt. Unter vorübergehender Missfärbung tritt alsbald die weingelbe Farbe schwacher Bromlösungen auf und gleichzeitig beginnt eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung. Nach 3 Stunden wurden 42 ccm Gas gesammelt und analysiert. Das Gas bestand nun freilich nur zum kleineren Teil aus Sauerstoff (gefunden 3,6 ccm); der Rest war Stickstoff, herrührend von der Wirkung des Broms auf ein wenig Ammoniumsulfat, das als Verunreinigung im Kahlbaum'schen Uranylsulfat enthalten ist und nicht entfernt worden war. Nach einer Woche, darunter zwei Sonnentage, waren wieder 30,1 ccm entstanden,

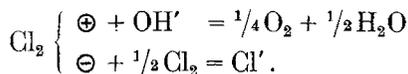
die aus 21,3 ccm O₂ + 8,8 ccm N₂ bestanden. Nach weiteren acht Tagen ergaben 26 ccm Gas reinen Sauerstoff. Danach war die Gasentwicklung nur noch sehr schwach, wahrscheinlich, weil jetzt allmählich Bromion auftrat, womit die zyklische Depolarisation gegeben ist.

Das Potential der nach der Belichtung Brom und Bromsäure enthaltenden Lösung war + 1,300 Volt (gegen die H₂ - Normal-Elektrode), ist also einige hundertel Volt höher als das Sauerstoffpotential, so dass eine ganz geringe freie Energie für die Sauerstoffentwicklung zur Verfügung steht. Dieselbe tritt aber nur ein bei Gegenwart von Uranyl- und Sonnenlicht; im Dunkeln geschieht nichts. Allerdings gibt auch eine Lösung von $\frac{m}{40}$ KBrO₃, mit Schwefelsäure angesäuert und mit soviel Kaliumbromid versetzt, dass eine ähnliche Brom-Konzentration, wie im Versuch mit Uransalz, entsteht, im Sonnenlicht ein wenig Gas. Die Wirkung ist aber viel schwächer und scheint bald zum Stillstand zu kommen, wäre übrigens noch weiter zu untersuchen¹⁾.

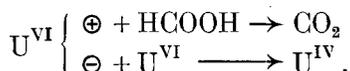
Übrigens erinnert die Sauerstoffentbindung durch Uranyl- und Chlorwasser durch-
 durchaus an die Photolyse des Chlorwassers:



Der Sensibilator ist hier das Chlor, so dass das Schema der molekularen Elektrolyse die Gestalt bekommt:



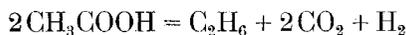
Chlor tritt bei dieser Reaktion gleichzeitig als Photo-Polarisator und als kathodischer Depolarisator auf. Ähnlich ist es bei der Photolyse des Uranylformiates:



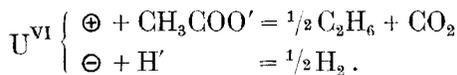
Um allein den Chemismus der Lichtwirkung auf Chlorwasser und Uranylformiat auszudrücken, möchte diese Darstellung verwickelt erscheinen. Sie empfiehlt sich aber, weil sie die Brücke schlägt zu den eigentlichen Sensibilierungen. Trotzdem würde man sie vielleicht ablehnen, wenn sie nicht aus den durch die Arbeiten von *G. Trümpler* und *E. Hatt* gewonnenen Erfahrungen induktiv folgen und eben dadurch bewiesen würde.

¹⁾ Vergl. die Stellen über Bromwasser in *Eder*, Die chemischen Wirkungen des Lichtes, 3. Aufl. Halle 1906, Seite 142 und in *Sheppard*, Photochemie. Lpz., Barth, 1916, Seite 345.

7. Nicht allein Sauerstoff vermag das Licht durch Uranyl-salze zu entbinden, sondern auch Wasserstoff. Dies kommt bei der Photolyse des Uranylazetates vor. Im Sonnenlicht erhält man ein Gas, das von *Henri Fay*¹⁾ analysiert und als Methan und Kohlensäure bestimmt wurde, während ich selbst²⁾ es für Wasserstoff und Kohlensäure angesprochen habe. Beide Bestimmungen, die sich auf die Kontraktion bei der Explosion gründen, sind aber an zu geringen Gasmengen vorgenommen worden, und sind irrtümlich. In Wirklichkeit tritt ausser Kohlensäure hauptsächlich Aethan auf neben etwas Wasserstoff. Gleichzeitig bekommt man erhebliche Reduktion zu Uranosalz, entsprechend dem stöchiometrischen Fehlbetrage an Wasserstoff. Diese Zerlegung liefert das Bild einer Essigsäure-Elektrolyse nach *Kolbe*:

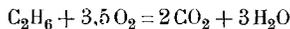


oder in unserem Schema:



Dass wir im Licht die für die Elektrolyse typischen Zeretzungsprodukte bekommen, ist es gerade, was uns zwingt, die Parallele zwischen Elektrolyse und Photolyse zu ziehen. Besonders verdient hervorgehoben zu werden, dass wir es in der Hand haben, mit demselben Photo-Polarisator je nach Wahl des Depolarisators entweder Wasserstoff oder Sauerstoff zu entbinden.

Mit einer Lösung, die 0,08 molar an Uranylazetat und rund 2 molar an freier Essigsäure war, werden zwei Gasbüretten zu je 100 ccm gefüllt. Zweitägige Besonnung lieferte 84 ccm Gas, davon CO_2 : 54,3 ccm (entspreche 27,1 ccm C_2H_6). Im Gasrest absorbiert Pyrogallol 1,1 ccm O_2 , die zu aus der Lösung entbundener Luft gehören. Danach absorbiert die *Paal'sche* Palladium-Pikrinsäure-Lösung 2,4 ccm Wasserstoff. Es verbleiben 26,2 ccm Gas. Diese wurden mit überschüssigem Sauerstoff der Explosion unterworfen: Kontraktion (nach Korrektur für den H_2 -Gehalt des Sauerstoffs) 56,5 ccm. Schliesslich absorbiert Kalilauge 47,9 ccm CO_2 (entspricht 23,9 ccm C_2H_6). Nach der Gleichung:



muss, wenn v das Volumen des Aethans bedeutet, gelten:

$$-4,5v + 5v - 3v = 2,5v = \text{Kontraktion.}$$

1) Am. **18**, 269 (1896).

2) *E. Baur*, über ein Modell der Kohlensäure-Assimilation, Z. ph. Ch. **63**, 691 (1908).

Da $v = 23,9$ ccm ist, berechnet sich die Kontraktion zu 59,9 ccm, während 56,5 ccm gefunden sind.

Nach Absorption des überschüssigen Explosion-Sauerstoffs (nach Korrektur für dessen N_2 -Gehalt) verbleiben 4,2 ccm Stickstoff, die aus der Uranylazetat-lösung stammen, also von den obigen 26,2 ccm abzuziehen sind, so dass verbleiben 22,0 ccm Aethan, in ziemlicher Übereinstimmung mit der aus der Explosion sich ergebenden Zahl.

Dagegen ist der ursprüngliche CO_2 -Gehalt merklich höher, als die stöchiometrische Bedingung verlangt, namentlich wenn man berücksichtigt, dass ein Teil der entwickelten Kohlensäure in der belichteten Lösung gelöst bleibt. Dies ist natürlich so zu verstehen, dass die Essigsäure nicht völlig nach *Kolbe* zersetzt, sondern zum Teil auch zu Glykolsäure und weiter bis zu Kohlensäure oxydiert wird.

Ein zweiter Versuch ergab aus 85,4 ccm Gas folgendes:

absorbiert durch KOH	:	53,9 ccm CO_2	(entspräche 26,9 ccm Aethan)
" " Pyrogallol	:	1,0 " O_2	
" " Paal'sche Lösung:		3,5 " H_2	
		Gasrest	27,2 ccm

Kontraktion nach der Explosion mit Sauerstoff (Korrigiert für dessen H_2 -Gehalt) 48,8 ccm

Absorbiert durch KOH 35,0 ccm CO_2

Nach Absorption des überschüssigen Sauerstoffs (Korrigiert für dessen N_2 -Gehalt) 8,3 ccm N_2

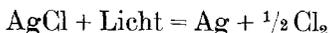
Danach $v = 17,5$ Aethan, während aus $27,2 - 8,3 = 19,9$ Aethan und aus $\frac{48,8}{2,5} = 19,5$ ccm Aethan hervorgeht.

Ein weiterer Versuch ergab aus 120 ccm Uranylazetatlösung in längerer Belichtungsperiode 34,2 ccm Gas, darin 1,6 ccm H_2 und 20,4 ccm C_2H_6 , während die Tritation der grün gewordenen Uranazetatlösung mit Permanganat 5,9 ccm $m/10 U^{IV}$ anzeigte, entsprechend 16 ccm H_2 unter den Versuchsbedingungen. Diese geben zusammen mit den 1,6 ccm H_2 im Gas 17,6 ccm, während die stöchiometrische Bedingung 20,4 ccm H_2 , gleich dem Aethan, verlangt. Die Differenz ist auf Rechnung einer Rückoxydation der Uranlösung zu setzen, die nach Abbruch der Belichtung mit Luft in Berührung stand, ohne gleich titriert zu werden.

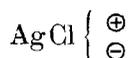
Die Photolyse des Uranylazetats bedarf noch eingehenderer Untersuchung. Vorläufig mag der Nachweis genügen, dass als Anodenvorgang die *Kolbe'sche* Zersetzung vorherrscht, während kathodisch auch Wasserstoff entsteht.

Die These, dass Photolysen molekulare Elektrolysen sind, ist zunächst auf solche Reaktionen in Lösungen zugeschnitten, in denen elektrolytische Vorgänge existieren. Für Polymerisationen, Dissoziationen und Gasreaktionen bedarf sie einer geeignet erweiternden Auslegung, die sich aber unschwer darbietet.

Bei Dissoziationen, wie

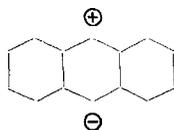


bedeutet der Zerfall infolge der photochemischen Polarisation des Empfängers:



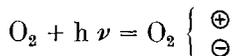
nichts anderes als eine Elektrolyse auf sich selbst. Da die freie Bildungsenergie des Chlorsilbers etwa 0,5 Volt beträgt, so wird jede Photo-Polarisation, die mehr als 0,5 Volt beträgt, das Molekül zerlegen.

Bei der Polymerisierung, z. B. des Anthrazens zu Dianthrazen¹⁾, wird man wohl annehmen müssen, dass die Photo-Polarisation die Parabindung des mittleren Kohlenstoffringes auflöst, so dass der Lichtzustand des Anthrazens durch das Symbol:



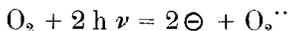
dargestellt ist. Die Polymerisierung erscheint dann als wechselseitige Absättigung je einer positiven und negativen Valenz zwischen zwei Anthrazen-Molekülen.

Bei einer Gasreaktion, wie z. B. die Ozonbildung im ultravioletten Licht, ist wahrscheinlich die Gasionisation heranzuziehen. Wenn wir annehmen, dass die Aufnahme von 1 Quantum die Photopolarisation hervorruft:

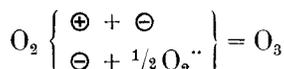


und dass ein weiteres Quantum das Molekül sprengt unter Entstehung der entsprechenden Ionen, die wegen der Leitfähigkeit des ultraviolett belichteten Sauerstoffs wirklich vorhanden sein müssen:

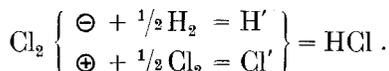
¹⁾ R. Luther und Fr. Weigert, Z. ph. Ch. 51, 297 (1905).



so ergibt sich die Ozonbildung als Depolarisation der folgenden Art:



Nach demselben Prinzip kann auch die Photolyse des Chlorknallgases verstanden und formuliert werden:



Da die Dichte des Chlors sich durch Belichtung nicht merklich ändert¹⁾, so scheint zur Polymerisation zu Cl_4 , nach Analogie des Dianthrazens, keine merkliche Affinität zur Verfügung zu stehen. Wohl aber kann man das Dampfstrahlphänomen im belichteten Chlor²⁾ in Beziehung setzen zum photopolarisierten Chlormolekül. Die hemmende Wirkung des Sauerstoffs³⁾ wird als eine mit dem ungesättigten Charakter seines Moleküls zusammenhängende Anlagerung desselben an das durch Licht polarisierte Chlormolekül verstanden werden müssen, der die Eigenschaft zuzuschreiben wäre, ähnlich zu wirken, wie ein äusserer Kurzschluss. Es versteht sich, dass auch die Sensibilierung der Wasser- und Schwefeltrioxyd-Bildung aus Knallgas, bzw. $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ durch belichtetes Chlor nach *Weigert*⁴⁾ ebenso wie die Salzsäurebildung selbst abzuhandeln ist.

Diese Andeutungen sollen genügen, um zu zeigen, dass der Begriff der Photolyse als einer molekularen Elektrolyse auch den Erscheinungsgebieten, die nicht im engeren Sinne elektrolytische sind, anzupassen ist. Wir dürfen daher vielleicht sagen, dass wir in Quantenabsorption und nachfolgender Photopolarisation die erschöpfenden Grundtatsachen der gesamten Photochemie zu erblicken haben.

Laboratorium für Physikalische und Elektrochemie.
Eidgenössische Technische Hochschule
Zürich, 1. Juni 1918.

¹⁾ *Kümmell*, Z. El. Ch. **17**, 409 (1911).

²⁾ *Burgess und Chapman*, Soc. **89**, 1399 (1906).

³⁾ *M. Bodenstein*, Z. El. Ch. **22**, 53 (1916).

⁴⁾ W. [4] **24**, 35 (1907).