

Oxydo-Reduktionen mit Chlorophyll und anderen Sensibilatoren

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Ferdinand Allisson
Dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Couvet (Neuchâtel)

Nr. 627

Referent: Herr Prof. Dr. E. Baur
Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Sonderabdruck aus *Helv. Chimica Acta*, Volumen XIII
Fasciculus Quintus.

Oxydo-Reduktionen mit Chlorophyll und anderen Sensibilatoren.

Man spricht von sensibilierter¹⁾ Photolyse, wenn ein irgendwie farbiger, lichtabsorbierender Stoff die von ihm aufgenommene Lichtenergie derart auf andere Stoffe überträgt, dass diese zersetzt werden, während der Sensibilator selbst ungeändert aus dem Prozess hervorgeht. Im allgemeinen sind die sensibilisierten Photolysen Oxydo-Reduktionen. Entweder wird ein Stoff hälftig oxydiert und hälftig reduziert, oder es werden von zwei Stoffen der eine oxydiert und der andere reduziert, ähnlich wie bei einer Elektrolyse. Augenscheinlich wirkt der photodynamische Stoff, der Lichtempfänger *E*, als Oxydator-Reduktor. Hierzu ist er dann befähigt, wenn der phototrope Zustand, in den er durch die Absorption eines Lichtquants versetzt wird, so beschaffen ist, dass an der Molekel eine positive und eine negative Stelle auftritt, ähnlich der Anode und Kathode in einer elektrolytischen Zelle. Diesen phototropen Zustand des Lichtempfängers *E* geben wir nach *Emil Baur* durch das Symbol



wieder, welches die Befähigung des Sensibilators zur molekularen Elektrolyse zum Ausdruck bringen soll. Aus dieser Annahme fließt eine Theorie der sensibilisierten Photolyse, deren verschiedene Sätze von *E. Baur* in mehreren Abhandlungen entwickelt worden sind, auf welche verwiesen sei²⁾.

Es sind namentlich zwei Folgerungen zu ziehen:

1. Der anodische und der kathodische Zweig der photolytischen Oxydo-Reduktion sind von einander unabhängig, im übrigen gelten für die möglichen zu erwartenden Anoden- und Kathodenvorgänge alle diejenigen allgemeinen und speziellen Gesetze, die von der Elektrochemie her bekannt sind.

2. Die photolytische Umsetzung eines gegebenen chemischen Systems muss weitgehend unabhängig sein von der Natur des Lichtempfängers oder Sensibilators. D. h. die Sensibilatoren müssen sich grundsätzlich gegeneinander austauschen lassen.

Zur Prüfung dieser These sind im hiesigen Institut eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt worden, auf welche verwiesen sei³⁾. Diesen Arbeiten schließt sich die vorliegende als deren Fortsetzung an.

¹⁾ Bezüglich der Formen „sensibilisiert“, „Sensibilator“ vergleiche Fussnote Helv. **12**, 793 (1929). *Red.*

²⁾ Helv. **1**, 186 (1918); Z. El. Ch. **34**, 595 (1928); Helv. **12**, 793 (1929).

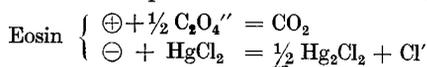
³⁾ *A. Perret*, J. chim. phys. **23**, 97 (1926); *K. Burgherr*, Z. wiss. Phot. **24**, 393 (1927); *V. Sihvonen*, Ebenda, **25**, 1 (1927); *C. Neuweiler*, Ebenda, **25**, 187 (1928); *J. Böhi*, Helv. **12**, 121 (1929).

Nachdem von *C. Neuweiler* Zinkoxyd und photodynamische Farbstoffe in Parallele gesetzt worden waren, und *J. Böhi* diese Parallele auf Chlorophyll ausgedehnt hatte, verblieb die weitere Aufgabe, die Zahl der einander vertretenden Reduktoren und Oxydatoren zu erweitern. Dies kann nicht und braucht nicht in erschöpfender Weise zu geschehen. Vielmehr muss man irgendwie belangreiche Fälle herausgreifen.

In Fortsetzung der Versuche *Böhi's* mit Chlorophyll schien es zunächst interessant, das Verhalten der Oxalsäure und des Oxalations kennen zu lernen. Oxalsäure sollte sowohl anodisch wie kathodisch depolarisieren. Die kathodische Wirkung wäre die wichtigere. Ich bin indessen hierzu nicht mehr gekommen, da sich vorgängig die Frage nach Eignung des Wasserstoffs als anodischer Depolarisator dazwischen schob. Nach einigen Versuchen über die anodische Wirkung der Oxalsäure beansprucht diese Frage, also die anodische Wirkung des Wasserstoffs, den grössern Teil der nachfolgend zu schildernden Untersuchung.

1. Oxalsäure und Oxalation als anodischer Depolarisator im homogenen und heterogenen System.

Oxalation wirkt als anodischer Depolarisator in der sogenannten *Eder'schen* Lösung (2 Vol. 4-proz. Ammoniumoxalat in Wasser + 1 Vol. 5-proz. Quecksilber(II)chlorid in Wasser), wenn dieselbe z. B. durch Eosin sensibilisiert wird, entsprechend der Gleichung:



Man kann fragen, ob sich in diesem System Eosin durch Chlorophyll ersetzen lässt. Bleibt man bei der wässrigen Lösung, so muss das Chlorophyll in einem anderen Lösungsmittel gelöst werden, d. h. man muss zu einem heterogenen System übergehen. Oder man löst in Alkoholen, z. B. in Methylalkohol, dann muss an Stelle des darin unlöslichen Ammoniumsalzes die freie Oxalsäure genommen werden. Als nicht wässrige, mit Wasser unmischbare Lösungsmittel für das Chlorophyll wurden genommen:

Amylalkohol, Olivenöl, Benzol, Phenol, Tetrachlorkohlenstoff.

Das Chlorophyll, das ich verwendete, war das von *Böhi* dargestellte und verwendete Präparat¹⁾.

Es hat sich herausgestellt, dass sämtliche Systeme, sowohl die homogenen wie die heterogenen, unwirksam waren²⁾. Die Ursache ist die, dass das Sublimat dem Chlorophyll die Eignung, als photodyna-

¹⁾ A. a. O. S. 143.

²⁾ Untersuchung durch jodometrische Titration des Hg_2Cl_2 nach *Hempel, Mohr's* Titriermethoden, 7. Auflage, S. 347 (1896).

mischer Farbstoff zu dienen, benimmt. Denn als das Sublimat durch andere kathodische Depolarisatoren, nämlich durch einige der von *Böhi* hierzu verwendeten reduzierbaren Farbstoffe, z. B. Azofarbstoffe, ersetzt wurden, zeigte sich, dass die Oxalsäure oder das Oxalation in den entsprechenden homogenen (Methylalkohol als Lösungsmittel) oder heterogenen Systemen in normaler Weise anodisch depolarisiert. Wie schon *Böhi* bemerkte, sind die heterogenen Systeme weniger empfindlich, und zwar umso weniger, je größer die Emulsion ausfällt. Die beste Emulsion erhält man mit Olivenöl, mit welchem daher die besten Effekte erzielt werden.

Die Belichtung der Emulsionen erfolgt, wie bei *Böhi*, luftfrei in verschlossenen Reagensröhren, die an einer sich drehenden Scheibe befestigt sind, vor einer 3000 Kerzen Osram-Nitra-Lampe oder im Sonnenlicht. Beobachtet wird die Ausbleichung (Reduktion) des Farbstoffes, die nach der Belichtung nach Trennung der Emulsion, z. B. durch Zentrifugieren, festgestellt wird. In Leerversuchen überzeugt man sich, dass der Effekt abhängt von der gleichzeitigen Gegenwart von Oxalsäure (oder Oxalation) und reduzierbarem Farbstoff. Die homogenen (methylalkoholischen) Lösungen sind so zu untersuchen¹⁾, dass nach der Belichtung durch Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln des Chlorophylls mit Äther die verbleibende wässrige Phase auf das stattgefundene Ausbleichen des reduzierbaren Farbstoffs untersucht wird.

1. Beispiel (homogenes System). Es wird angesetzt:

- 1) 5 cm³ 2-proz. Oxalsäure (in Methylalkohol) +
1 cm³ Cochenille (1:1000 in Wasser) +
5 cm³ Chlorophyll (1:50000) (in Methylalkohol) +
5 cm³ Methylalkohol
- 2) Dasselbe im Dunkeln.
- 3) Dasselbe ohne Chlorophyll.
- 4) Dasselbe ohne Oxalsäure.

Nach achtstündiger Besonnung von 1), 3) und 4) ist die Cochenille in 1) entfärbt. 3) und 4) sind unverändert, desgleichen die Dunkelkontrolle 2).

Ebenso verläuft der Versuch mit Diaminrosa und Lanacylblau. Der letztere Farbstoff ist schon nach zwei Stunden Besonnung ausgebleicht.

2. Beispiel (heterogenes System). Es wird angesetzt:

- 1) 5 cm³ 4-proz. Ammonoxalat +
1 cm³ Cochenille (1:1000) +
5 cm³ Wasser +
5 cm³ Chlorophyll in Olivenöl (1:50000)
- 2) Dasselbe im Dunkeln.
- 3) Dasselbe ohne Chlorophyll.
- 4) Dasselbe ohne Ammonoxalat.

¹⁾ Vgl. *Böhi*, a. a. O. S. 148.

Nach zehnstündiger Besonnung ist in 1) die Cochenille entfärbt. 2) und 3) sind ungeändert, in 4) ist das Chlorophyll ausgebleicht, Cochenille-Farbe etwas geschwächt. Das Chlorophyll braucht also zu seinem Schutze des Reduktors, sonst wird es selbst oxydiert.

In gleicher Weise verläuft der Versuch mit Echtröt AV, Lanacyl-blau, Diaminrosa.

Es war damit zu rechnen, dass das Olivenöl selbst die Rolle des Reduktors würde übernehmen können. Dies ist indessen nicht beobachtet worden.

Natürlich kann man die Oxalsäure durch andere Reduktoren ersetzen, z. B. durch Terpentinöl. Man erhält dann dieselben Ausbleicheffekte, grundsätzlich in Übereinstimmung mit *Böhi's* Befunden (der aber unempfindlichere, weil gröbere Emulsionen hatte).

Es ergibt sich also:

1. Die *Eder'sche* Lösung scheidet für Chlorophyll aus, da das Sublimat das Chlorophyll unwirksam macht.
2. Im übrigen kann Oxalsäure in Systemen mit Chlorophyll als anodischer Depolarisator ebenso dienen, wie andere, früher untersuchte Reduktionsmittel.

2. Wasserstoff als anodischer Depolarisator.

Aus verschiedenen Gründen wäre es vorteilhaft, an Stelle von Zucker und anderen organischen Reduktoren den Wasserstoff in die sensibilisierte Photolyse einzuführen. Abgesehen von der analytischen Vereinfachung hätte man den Vorteil eines Depolarisators von bestimmtem Reduktionspotential, das zudem wahrscheinlich höher ist als das effektive (uneigentliche) Reduktionspotential der in Betracht kommenden organischen Reduktoren. Ich habe daher untersucht, mit welchem Erfolg es möglich wäre, in den von *C. Neuweiler* und *J. Böhi* untersuchten Systemen, bestehend aus Sensibilator, organischem Reduktor und einem reduzierbaren Farbstoff (Akzeptor), den organischen Reduktor durch Wasserstoff zu ersetzen.

Als Belichtungsgefäße eigneten sich Waschflaschen mit Glasfrittenboden, welche eine ausgiebige Durchspülung der Versuchslösung mit Wasserstoff gewährleisten. Die Versuchslösung besteht aus einer geeigneten verdünnten Lösung zweier Farbstoffe, eines photodynamischen und eines anderen, auf den gewirkt werden soll. Der Wasserstoff wird vorgängig durch Hydrosulfidlösung von Sauerstoff befreit und durchspült die Farbstofflösung solange, bis man sicher sein kann, dass dieselbe luftfrei geworden ist. Dann wird mit einer 3000 Kerzen-Lampe belichtet. Wenn nötig, wird das Belichtungsgefäß in einer Glaswanne unter Wasser gehalten, um Erwärmung zu vermeiden. Handelt es sich um Chlorophyll als Sensibilator, so kommen methylalkoholische Lösungen zur Anwendung. Ich habe eine längere Reihe von Systemen in dieser Weise geprüft, nämlich die folgenden:

Sensibilator	Akzeptor	Sensibilator	Akzeptor
Erythrosin	Victoriaviolett	Chlorophyll	Cochenillerot
„	Neufuchsin	„	Chromotrop 8 B
„	Methylviolett	„	Lanacylviolett
„	Neutralblau	„	Biebricher-Scharlach
Rhodamin B	Gallocyanin	„	Tuchrot
Fluoreszein	Methylenblau	„	Congorot
Chlorophyll	Gallocyanin	„	Janusgrün
„	Ponceau 2 F	„	Janusdunkelblau
„	Victoriaviolett	„	Diaminrosa
„	Echtrot A V	„	Methylenblau

Alle diese Systeme geben Ausbleicheffekte, wenn als anodischer Depolarisator einer der üblichen organischen Reduktoren (Rohrzucker, Glycerin, Benzidin, Phenylhydrazin, Terpentinöl usw.) zugesetzt wird. Aber mit Wasserstoff bleibt jede Wirkung in allen Fällen aus.

Dieses Versagen bedeutet nichts anderes, als dass Wasserstoff als Gas in Photolysen ebensowenig als Reduktionsmittel zu gebrauchen ist, wie für gewöhnliche chemische Reaktionen. Für diese nun können wir die Verhältnisse sofort ändern, wenn wir den Wasserstoff durch Platinschwarz aktivieren. Somit war es naheliegend, dieses Hilfsmittel auch auf Photolysen anzuwenden. Der Erfolg entsprach den Erwartungen.

Es wurde mit zwei Katalyten gearbeitet:

1. mit Platinschwarz, und
2. mit Palladium auf Bariumsulfat niedergeschlagen.

Beide Präparate wurden so hergestellt, wie es für katalytische Hydrierungen in der organischen Praxis vorgeschrieben wird¹⁾. Belichtungsgefäße und allgemeine Versuchsanordnungen bleiben dieselben wie zuvor. Sämtliche Belichtungen werden in der Wasserwanne bei etwa 13° C ausgeführt (Akkumulatorenwanne von ca. 50 Liter Inhalt, ständig von Leitungswasser durchflossen). Besondere Beachtung ist hier dem gleichzeitig laufenden Dunkelversuch zu schenken. Die Flasche befindet sich verdunkelt mit im Thermostaten und wird in gleicher Weise durch den Glasfrittenboden mit Wasserstoff gespeist, wie der Lichtversuch. Es war ja damit zu rechnen, dass der Platinwasserstoff auch im Dunkeln mehr oder weniger reduzierend wirken würde. Im Falle des Chlorophylls wurden methylalkoholische Lösungen verwendet. Neben dem vollständigen System (Sensibilator + Akzeptor + Pt, H₂) werden zur Kontrolle die binären Systeme (einmal ohne Sensibilator,

¹⁾ Nach *J. Houben*, Die Methoden der organischen Chemie, 3. Auflage, S. 496 und 500, Leipzig 1925.

einmal ohne Pt, H₂) mitbelichtet. Belichtung mit der 3000 Kerzenlampe in 50 cm Abstand. In der folgenden Tabelle S. 794 sind die Ansätze und die Beobachtungen zusammengestellt.

Die Gehalte der Stammlösungen der Farbstoffe waren gewöhnlich 1:1000. Im Fall des Chlorophylls (in Methylalkohol) 1:50000. Pt bedeutet Platinschwarz, Pd Palladium auf BaSO₄ niedergeschlagen. Die Zahlen in den Spalten 5, 6, 7, 8 geben den Betrag der Ausbleichung des Akzeptors in Prozenten an (Schätzung nach Augenmass). Die Feststellung geschieht, nachdem das Platinschwarz oder Palladium abfiltriert ist und der Sensibilator durch Ansäuern ausgefällt ist. Im Falle des Chlorophylls wird zuerst mit Wasser verdünnt, dann das Chlorophyll mit Äther ausgeschüttelt.

Im einzelnen ist zu den Versuchen zu bemerken:

Zu VI. Janusdunkelblau ist ein mit Safranin gekuppelter Azofarbstoff. Nach Reduktion der Azokomponente zur Hydrazostufe und des Safranins zur Küpe tritt Entfärbung ein. Wenn Luft Zutritt — es muss ja zur Untersuchung des Chlorophyll mit Äther ausgeschüttelt werden —, so bildet sich Safranin zurück und macht sich durch seine rote Farbe kenntlich. Eine violette Färbung bedeutet, dass eine teilweise Reduktion des blauen Farbstoffs stattgefunden hat.

Zu VIII. Auch Janusgrün ist ein mit Safranin gekuppelter Azofarbstoff. Der Farbton wechselt hier von grün über farblos nach rot.

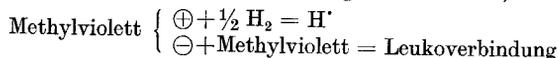
Zu IX. Gallocyanin ist ein Farbstoff, der die Gruppe der Gallussäure enthält. Der entfärbte Farbstoff bildet sich an der Luft nicht zurück. Es könnte also sein, dass er nicht bloss verküpt, sondern tiefer verändert worden sei. Insbesondere hätte vielleicht die Carboxylgruppe reduziert sein können, sei es zu Kohlenoxyd oder zu Formaldehyd¹⁾. Ich habe daher den Versuch mehrfach, auch im Sonnenlicht, wiederholt, um auf diese Produkte zu prüfen. Auf Kohlenoxyd suchte ich mit der Blutprobe im Spektroskop. Der aus dem Belichtungsgefäss austretende Wasserstoff geht durch eine Waschflasche mit verdünntem Blut. Auf Aldehyd wurde mit fuchsin-schwefliger Säure geprüft. Weder die eine, noch die andere Prüfung hatte ein positives Ergebnis.

Zu XII (vergl. Versuch V). Diaminrosa ist der einzige unter den geprüften Farbstoffen, der schon im Dunkeln durch Wasserstoff nicht unerheblich, und noch mehr im Licht (ohne Sensibilator) reduziert wird. Beide stärker mit Platin als mit Palladium. Durch den Sensibilator (Chlorophyll) wird Diaminrosa reduziert, auch wenn kein anodischer Depolarisator zugegen ist. Der Farbstoff muss dann zum Teil auch oxydiert werden. Immerhin ist im vollständigen (ternären) System die Wirkung sichtlich verstärkt.

Zu XIII. Das System ist unbrauchbar, da die Farbstoffe (Nilblau und Eosin) ausflockten. Es zeigte sich, dass das sensibilatorfreie System für sich lichtempfindlich ist. Die gleiche Erscheinung zeigt sich in XVI. und XVII, vergleiche daselbst.

Zu XV. Das System ist unbrauchbar aus dem gleichen Grunde wie XIII.

Zu XVI und XVII. Man macht hier die merkwürdige Erfahrung, dass das sensibilatorfreie System lichtempfindlicher ist als das sensibilatorhaltige. Der Grund ist offenbar ein chemischer. Die basischen Farbstoffe Fuchsin und Methylviolett gehen mit dem sauren Farbstoff Erythrosin Verbindungen ein (das gleiche gilt für XV und XIII), in denen das letztere seine sensibilierenden Eigenschaften grösstenteils eingebüsst hat. Bleibt das Erythrosin weg, so entfalten die Triphenylmethanfarbstoffe ihre eigene photodynamische Kraft, d. h. sie sensibilieren ihre eigene Reduktion, nach dem Schema:



Ich wiederholte noch den Versuch mit Neufuchsin und Methylviolett in Methylalkohol als Lösungsmittel. Es wurden also die folgenden Vergleiche angestellt:

¹⁾ Vgl. E. Baur, Versuche zur Reduktion der Kohlensäure im Licht. Z. physikal. Ch. 131, 143 (1927).

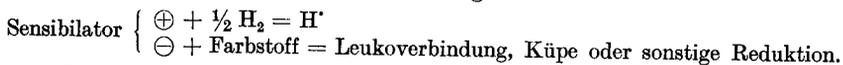
(1) Bezeichnung des Sensibilisators	(2) Bezeichnung des Akzeptors	(3) Zusammensetzung des vollständigen Ansatzes (Die Zahlen bedeuten cm ³ der Stammlösungen)	(4) Be- lichtungs- zeit in Stunden	(5) Sensibi- lator + Farb- stoff + H ₂	(6) Sensibi- lator + Farb- stoff Luftleit	(7) Farbstoff + H ₂	(8) Sensibi- lator + Farb- stoff + H ₂ im Dunkeln	(9) Versuchs- nummer
Erythrosin	Neutralblau B	10 Erythrosin, 20 Neutralblau, 500 Wasser, 0,2 g Pd	5	90	10	10	0	I.
Fluoreszein	Chromotrop 8 B	10 Fluoreszein, 20 Chromotrop 500 Wasser, 0,1 g Pd	1 1/2	100	10	10	0	II.
Fluoreszein	Echtröt A V	5 Fluoreszein, 20 Echtröt, 500 Wasser, 0,1 g Pd	1 1/2	100	10	5	0	III.
Chlorophyll	Azofuchsin	5 Chlorophyll, 20 Azofuchsin, 300 Methylalkohol, 0,1 g Pd	3	100	20	20	0	IV.
Chlorophyll	Diaminrosa	5 Chlorophyll, 12 Diaminrosa, 300 Methylalkohol, 0,1 g Pd	6	100	40	30	0	V.
Chlorophyll	Janusdunkelblau	5 Chlorophyll, 12 Janusdunkelblau 300 Methylalkohol, 0,1 g Pd	3	rot	violett	violett	blau	VI.
Erythrosin	Victoriaviolett	10 Erythrosin, 20 Victoriaviolett, 500 Wasser, 0,2 g Pd	1 1/2	100	20	20	10	VII.
Chlorophyll	Janusgrün	5 Chlorophyll, 20 Janusgrün 300 Methylalkohol, 0,2 g Pd	3	rot	blau-grün	blau-grün	grün	VIII.
Rhodamin B	Gallocyanin	10 Rhodamin B, 20 Gallocyanin, 500 Wasser, 0,2 g Pd	3	100	0	—	0	IX.
Phosphin	Chromotrop 8 B	10 Phosphin, 20 Chromotrop, 500 Wasser, 0,04 g Pt	1	100	0	5	10	X.
Eosin	Diaminbrillant- violett B	10 Eosin, 20 Diaminbrillantviolett, 500 Wasser, 0,04 g Pt	3/4	100	10	10	0	XI.
Chlorophyll	Diaminrosa	5 Chlorophyll, 5 Diaminrosa, 150 Methylalkohol, 0,04 g Pt	2	100	40	50	30	XII.
Eosin	Nilblau	10 Eosin, 20 Nilblau, 500 Wasser, 0,04 g Pt	2	angefleckt	0	100	angefleckt	XIII.
Fluoreszein	Pseudo-Purpurin	10 Fluoreszein, 20 Pseudopurpurin, 500 Wasser, 0,1 g Pt	15	90	10	60	10	XIV.
Phosphin	Formylviolett	10 Phosphin, 20 Formylviolett, 500 Wasser, 0,1 g Pt	20	angefleckt	angefleckt	20	0	XV.
Erythrosin	Neufuchsin	10 Erythrosin, 20 Neufuchsin, 500 Wasser, 0,1 g Pt	1	10	10	100	0	XVI.
Erythrosin	Methylviolett	10 Erythrosin, 20 Methylviolett, 500 Wasser, 0,1 g Pt	2	10	10	100	0	XVII.

Ansatz:		Veränderung im Licht:
5 Neufuchsin,	150 Wasser, Pt, H ₂	wird farblos
5 „	150 Methylalkohol Pt, H ₂	bleibt unverändert
5 Methylviolett,	150 Wasser, Pt, H ₂	wird farblos
5 „	150 Methylalkohol Pt, H ₂	bleibt unverändert

Belichtungszeit: 2 Stunden.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die Erniedrigung der Ionisation der beiden Farbsalze in Methylalkohol (gegenüber den Verhältnissen in hoch verdünnten wässrigen Lösungen) entweder der Reduzierbarkeit oder den photodynamischen Eigenschaften der Triphenylmethanfarbstoffe abträglich ist.

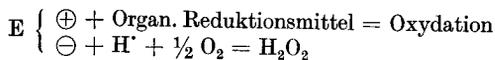
Im allgemeinen lehrt die Tabelle, dass es gelingt, Wasserstoff als Reduktor in sensibilisierte Photolysen einzuführen, wenn derselbe durch eine Platin- oder Palladium-Dispersion aktiviert wird. Das allgemeine Schema der untersuchten Umsetzungen lautet:



Prüft man die Tabelle auf die spektroskopischen Eigenschaften von Sensibilator und Akzeptor, so findet man, dass sich die Regel *Neuweiler's*¹⁾, wonach der Akzeptor sein Absorptionsband auf der linken Seite desjenigen des Sensibilators haben soll, insofern bestätigt, als diese Systeme in der Tat die empfindlichsten sind; aber die Regel wird auch durchbrochen. Der durch Platin aktivierte Wasserstoff ist so stark, dass die Photolyse auch dann einzusetzen vermag, wenn jene Akzeptor-Aktivierung durch Resonanz, die der Sinn der *Neuweiler's*chen Regel ist, nicht in Mitwirkung getreten ist.

3. Die Knallgasphotolyse.

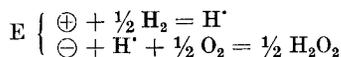
Das Gegenstück zu den Oxydo-Reduktionen des vorliegenden Abschnittes, in denen Wasserstoff als anodischer Depolarisator auftritt, bilden diejenigen Oxydo-Reduktionen, in denen Sauerstoff als kathodischer Depolarisator erscheint. Diese sind von *E. Baur* und *C. Neuweiler*²⁾ behandelt worden. Die Untersucher stellten Systeme zusammen nach dem allgemeinen Schema:



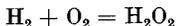
Es wurde nachgewiesen, dass der Sauerstoff zu Hydroperoxyd reduziert wird, ähnlich wie wir dies von der Elektrolyse wissen, wenn Sauerstoff eine Kathode depolarisiert. Von besonderem Belang wäre nun offenbar eine Vereinigung dieser Systeme mit denen des vorigen Abschnittes. Wir würden dann zu einer Knallgasphotolyse kommen, die nach dem folgenden Schema vor sich ginge:

¹⁾ Z. wiss. Phot. **24**, 216 (1928).

²⁾ Helv. **10**, 901 (1927).



oder zusammengezogen:



Einen Vorstoss in dieser Richtung hat auch schon *J. Böhi*¹⁾ unternommen. Er belichtete feuchtes Zinkoxyd in Gegenwart von Knallgas und beobachtete Verschwinden des Knallgases und Bläuung der Kaliumjodidstärke, d. h. Auftreten von aktivem Sauerstoff in Form von Hydroperoxyd bzw. Zinkperoxyd. Dieses Versuchsergebnis zu übertragen auf Farbstoffe als Sensibilatoren wollte zuerst nicht gelingen. Nachdem wir nun aber im Platinschwarz das geeignete katalytische Hilfsmittel gefunden haben, konnte der Knallgasphotolyse durch sensibilisierende Farbstoffe wieder näher getreten werden. Der Versuch ist auch wohl gelungen, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Mit Chlorophyll in methylalkoholischer Lösung geht es selbst ohne Platin. Schliesslich sind noch Sensibilatoren gefunden worden, die eine Knallgasphotolyse in wässriger Lösung ohne Platin in Gang zu setzen vermögen.

a) Mit Platinschwarz.

Die Versuchsanordnung veranschaulicht Fig. 1. Eine geräumige Wasserwanne von 50 Liter Inhalt enthält, an einem Gelenk *F* beweglich aufgehängt und durch einen Exzenter in schaukelnde Bewegung versetzt, eine Lochplatte aus Aluminiumblech, auf welche die Belichtungsgefässe gebunden werden, flache Medizinalflaschen, 12 cm lang, 7 cm breit, mit 250 cm³ Inhalt. In der Fig. 1 ist ein solches Gefäss gezeichnet. Gewöhnlich wurden drei Flaschen nebeneinander belichtet. Die Gefässe sind mit Schliff und Glasrohr versehen, wie aus der Figur ersichtlich. Der Schliff wird aussen mit Picein festgemacht. Durch kapillare Vakuumschlauch sind die Gefässe mit graduierten Büretten von 10 cm³ Inhalt mit Hahn *E* verbunden (Sperrflüssigkeit: Quecksilber), weiterhin

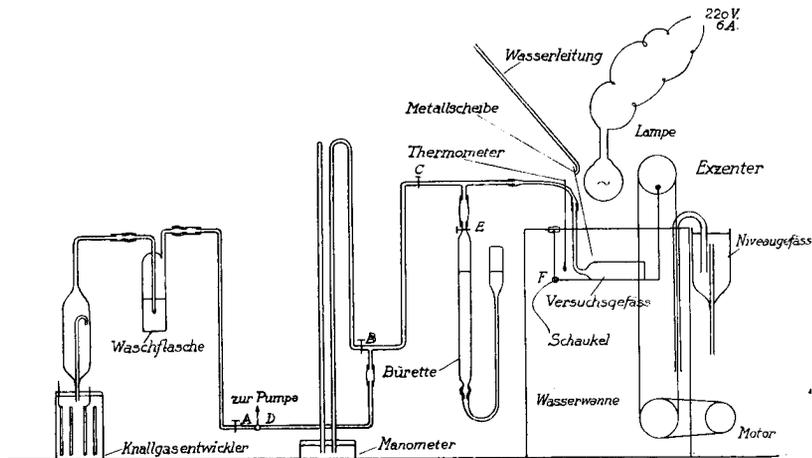


Fig. 1.

¹⁾ Helv. 12, 141 (1929).

über die Hähne *A*, *B*, *C*, *D* mit einem Knallgas-Entwickler, einem Manometer und der Pumpe. Die Wanne ist von Wasserleitungswasser durchflossen, wodurch die Temperatur dauernd auf 12–13° gehalten wird. Belichtung von oben mit einer 3000 Kerzen-Lampe im Abstand von 50 cm zwischen Glühdraht und Belichtungsgefäß.

Nach der Beschickung wird ausgepumpt, hierauf mit Knallgas gefüllt, auf Atmosphärendruck gebracht, die Bürette eingestellt und Hahn *C* geschlossen. Durch Nachrücken des Niveaugefäßes der Bürette wird der Gasverbrauch verfolgt, nachdem die Schaukel in Gang gesetzt worden ist. Dunkelkontrollen laufen, wenn erforderlich, gleichzeitig auf der Schaukel in mit Stanniol umwickelten Gefäßen. Die Beschickung besteht aus der Sensibilatorlösung unter Zusatz von Platinschwarz wie in Abschnitt 2 und unter Zusatz von etwas Barytwasser oder Kalkmilch. Der letztere Zusatz hatte den Zweck, das zu erwartende Hydroperoxyd zu binden (abzufangen). Alkalische Reaktion war ohnedem nötig, da in saurer Lösung die Knallgaskatalyse im Dunkeln unter der Wirkung der Platindispersion viel zu stark war. Durch die Bedingung schwach alkalischen Mediums sind wir zunächst auf die Farbstoffe der Eosin-Gruppe beschränkt.

Die Absicht war, nach der Belichtung in der Versuchslösung Hydroperoxyd nachzuweisen und zu titrieren. Hierzu musste die Lösung angesäuert und von der Platindispersion und vom ausgeschiedenen Farbstoff abfiltriert werden. Es zeigte sich, dass dann im Filtrat kein Hydroperoxyd nachzuweisen war. Es bleibt dahingestellt, ob dasselbe nach dem Ansäuern zerstört wurde, was wahrscheinlich ist, oder ob es schon während der Photolyse weiter reagiert hat. (Vergleiche weiter unten die Versuche ohne Platin.) Es wird so gearbeitet, dass abwechselnd belichtet und verdunkelt wird, um so die sich überlagernden Effekte der Dunkel-Platinkatalyse und der Photolyse zu trennen.

Die folgenden Tabellen enthalten die Messungen, die Verläufe sind auf Fig. 2 und Fig. 3 graphisch veranschaulicht.

Die Stammlösungen der benutzten Farbstoffe sind 1-proz. *L* bedeutet Licht; *D* bedeutet dunkel.

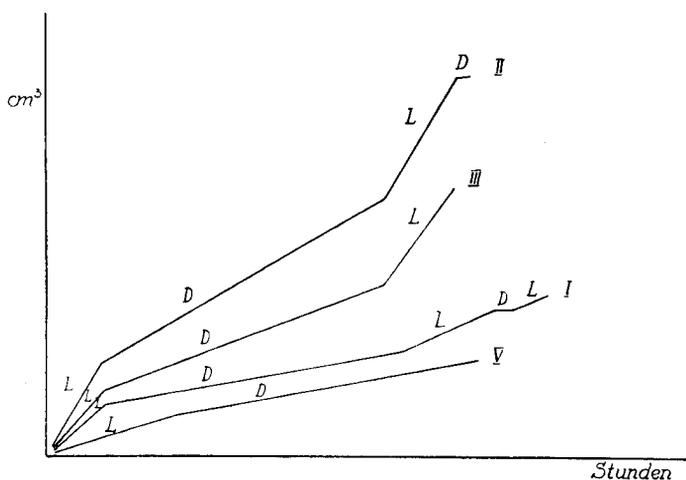


Fig. 2.

Versuchs- Nummer	Ansatz	Zeit in Stunden	Stand in der Bürette cm ³	Mittlere Abnahme im Licht cm ³ pro Stunde	Mittlere Abnahme im Dunkeln cm ³ pro Stunde
I.	5 Eosin 50 Wasser 5 Baryt- wasser 0,047 Pt	0	10		
		3	8,45 ^L		
		19	8,04 ^D		
		20	7,80 ^L		
		21	7,60 ^L		
		23	7,10 ^L		
		24	6,80 ^L		
		25	6,75 ^D		
		26	6,45 ^L		
		27	6,25 ^L		
42	4,50 ^D		0,34	0,10	
II.	5 Fluores- zein 50 Wasser 0,05 Pt 5 Baryt- wasser	0	10		
		1	9,25 ^L		
		2	8,25 ^L		
		3	7,50 ^L		
		18	3,25 ^D		
		19	3,00 ^D		
		20	2,30 ^L		
		21	1,55 ^L		
		23	1,10 ^D		
		23	10		
		24	9,25 ^L		
		25	8,00 ^L		
		26	7,70 ^L		
		27	7,55 ^D		0,75
III.	5 Eosin 50 Wasser 0,05 Pt 2 Kalk- milch	0	9,00		
		1	8,40 ^L		
		2	7,80 ^L		
		3	7,25 ^L		
		18	4,45 ^D		
		19	3,90 ^L		
		20	3,50 ^L		
21	3,10 ^L		0,52	0,19	

Versuchs- Nummer	Ansatz	Zeit in Stunden	Stand in der Bürette cm ³	Mittlere Abnahme im Licht cm ³ pro Stunde	Mittlere Abnahme im Dunkeln cm ³ pro Stunde
IV.	1 Fluores- zein 50 Wasser 0,05 Pt 2 Kalk- milch	0	10	0,42	0,21
		2	9,15 ^L		
		4	8,30 ^L		
		6	7,50 ^L		
		21	4,30 ^D		
		23	4,10 ^D		
V.	1 Fluores- zein 50 Wasser 0,02 Pt 2 Kalk- milch	0	12	0,17	0,09
		4	11,5 ^L		
		7	10,9 ^L		
		23	9,4 ^D		
VI.	2 Fluores- zein 20 Wasser 0,02 Pt 2 Baryt- wasser	0	11	0,30	0,10
		1	10,70 ^L		
		2	10,40 ^L		
		3	10,05 ^L		
		4	9,75 ^L		
		5	9,45 ^L		
		6	9,35 ^D		
		7	9,20 ^D		
		8	9,10 ^D		
VII.	2 Fluores- zein 20 Wasser 0,02 Pt 4 Baryt- wasser	0	11	0,60	0,40
		3	9,10 ^L		
		4	8,60 ^L		
		6	7,40 ^L		
		8	6,00 ^L		
		20	1,00 ^D		
		21	0,50 ^L		
		22	0,00 ^L		

Versuchs- Nummer	Ansatz	Zeit in Stunden	Stand in der Bürette cm ³	Mittlere Abnahme im Licht cm ³ pro Stunde	Mittlere Abnahme im Dunkeln cm ³ pro Stunde
VIII.	0,2 Fluores- zein 20 Wasser 0,02 Pt 2 Baryt- wasser	0	10	0,025	0,023
		4	9,90 ^L		
		7	9,80 ^L		
		20	0,50 ^D		
		24	9,40 ^L		
IX.	0,2 Eosin 20 Wasser 0,02 Pt 2 Baryt- wasser	0	10	0,80	0,47
		3	7,90 ^L		
		6	4,70 ^L		
		8	2,00 ^L		
		8	10		
		19	4,80 ^D		
		20	4,00 ^L		
		25	1,70 ^L		
X.	0,5 Ery- throsin 20 Wasser 0,01 Pt 2 Kalk- milch	0	12	0,58	0,20
		3	11,50 ^D		
		6	10,90 ^D		
		7	10,40 ^L		
		8	10,00 ^L		
		12	7,40 ^L		
		22	5,40 ^D		

Zu den Versuchen ist zu bemerken, dass die Lichtwirkung aus ihnen wohl klar hervorgeht. Im einzelnen verlaufen die Versuche etwas unregelmässig, was wir der nicht genau zu regulierenden Gleichförmigkeit der Platindispersion zur Last legen müssen. Zuviel Barytwasser oder Trübung durch Kalkmilch scheint schädlich. Der Einfluss der Konzentration des Sensibilators ist deutlich. Versuch VIII gibt für Fluoreszein die untere Grenze der Empfindlichkeit. Eosin (Versuch IX) ist deutlich empfindlicher. Gegen Ende der Belichtung (vergleiche IX) bemerkt man manchmal ein Nachlassen der Wirkung, was am wahrscheinlichsten auf Flockung von Platin zurückzuführen sein wird.

Versuche im sauren Medium mit Phosphin, Rhodamin B und Hexaoxy-anthrachinon-disulfosäure geben keinen deutlichen Lichteffect, da die Dunkelgeschwindigkeit viel zu gross ist (etwa 300 cm³ pro Stunde).

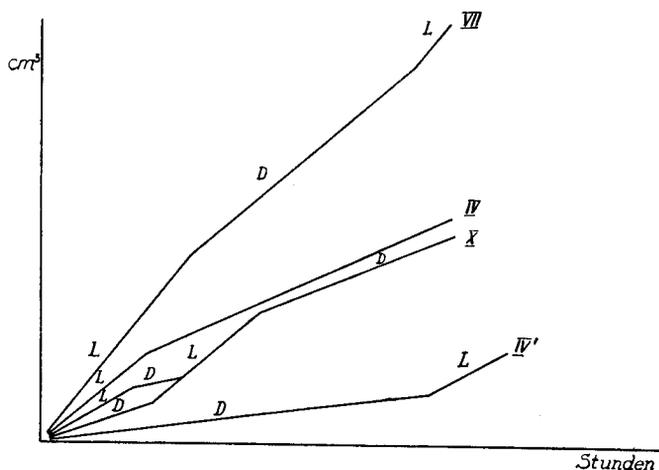
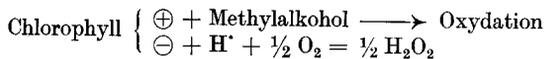


Fig. 3.

b) Ohne Platinschwarz.

Schon wegen der genannten analytischen Schwierigkeit des Nachweises des Hydroperoxyds, aber auch überhaupt war es wünschenswert, Sensibilatoren zu finden, mit denen die Knallgas-Photolyse ohne Platin gehen würde. Mit Zinkoxyd ist es der Fall, offenbar weil dasselbe, als Ultraviolett absorbierend, stärker erregt. Nun besitzt Chlorophyll zweifellos besonders ausgeprägte Erreger-Eigenschaft. Daher war wohl zu vermuten, dass Chlorophyll die Knallgas-Photolyse auch ohne Platin hervorrufen würde. Diese Erwartung fand ich auch durch den Versuch bestätigt. Leider muss man beim Arbeiten mit Chlorophyll einen anderen störenden Umstand in Kauf nehmen. Wie sich zeigte, wirkt Chlorophyll nur in alkoholischen Lösungen, in diesen kann aber der Alkohol neben dem Wasserstoff depolarisieren, nach dem Schema:



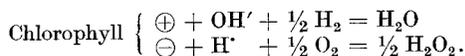
Ausserdem bekommen wir natürlich auch noch einen Dunkeleffect, indem der Sauerstoff den Alkohol für sich oxydiert. (Geruch nach Aldehyd wahrnehmbar.) Diese beiden Nebeneffekte sind bedeutend kleiner als der Haupteffect und können für sich bestimmt werden: der erste durch Belichtung in Luft, der zweite im Dunkelversuch. Die Knallgas-Photolyse wird nicht verdeckt. Ausserdem lässt sich das Hydroperoxyd leicht nachweisen und bestimmen. Der Nachweis geschieht nach der Belichtung nach Ansäuern, Verdünnen mit Wasser,

Ausäthern des Chlorophylls und Versetzen der wässrigen Lösung mit Titanschwefelsäure oder Kaliumjodid-Stärke. Das ausgeschiedene Jod kann mit Thiosulfat titriert werden, eine Bestimmung, die in den folgenden Versuchen gewöhnlich durchgeführt wird. Es zeigt sich, dass man ungefähr diejenigen Mengen Hydroperoxyd auffindet, die nach der voraufgegangenen Sauerstoffzehrung im Licht zu erwarten waren.

Die Belichtungen werden ebenso durchgeführt wie im vorigen Abschnitt. In der folgenden tabellarischen Zusammenstellung S. 803 lasse ich die Einzelablesungen in den aufeinanderfolgenden Abschnitten der Belichtung und Verdunkelung weg und gebe nur die Mittelwerte des Licht- und des Dunkeleffektes.

Die Stammlösungen sind: Chlorophyll in Methylalkohol 1:100000, Aufschlemmung von Bariumhydroxyd, 0,5 g Ba(OH)₂ auf 20 cm³ Methylalkohol, Aufschlemmung von Calciumhydroxyd 0,5 g CaO auf 20 cm³ Methylalkohol. Die Tabelle enthält auch Versuche mit anderen Lösungsmitteln. Konzentration des Chlorophylls wie oben. Kalk und Baryt können auch durch Natronlauge ersetzt werden. Ohne Alkalität kommt die Lichtwirkung zum Stillstand. Die Dunkelwirkung bringt kein Hydroperoxyd hervor. Um also den Gasverbrauch mit der H₂O₂-Titration in Beziehung zu setzen, muss man diejenige Sauerstoffzehrung, die dem Dunkeleffekt entspricht (und natürlich auch während der Belichtung weiter wirkt), von der Bruttoabsorption abziehen. Der verbleibende Rest ist nach Massgabe der stöchiometrischen Beziehung H₂+O₂=H₂O₂ zu halbieren und auf Hydroperoxyd umzurechnen. In dieser Weise sind die gerechneten H₂O₂-Werte der Tabelle gewonnen.

Der Leerversuch zeigt, dass ohne Chlorophyll keine Knallgas-Photolyse zu beobachten ist. Die Versuche mit absolutem Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff zeigen, dass im trockenen System keine Wirkung zu verzeichnen ist. Dies ist im Sinne der Theorie, welche sich der Ionen des Wassers bedient, etwa in der Formulierung:



Die Einführung der Ionen des Wassers könnte zwar umgangen werden, immerhin dürfte der Umstand, dass die Photolyse nur auf dem nassen Wege stattfindet, eine Stütze für die elektrolytischen Prozesse sein, die von der Theorie gefordert werden.

c) Ohne Platinschwarz und ohne alkoholisches Medium.

Ausgehend von der Ansicht, dass ein Ultraviolett absorbierender Farbstoff dasselbe leisten dürfte wie Chlorophyll, stellte ich einen Versuch mit Amino-G-Salz (1-Amino-2-naphthol-6,8-disulfosaures Natrium) an, das von *E. Staechelin*¹⁾ auf seinen *Becquerel*-Effekt untersucht worden ist. Da störende Nebenwirkungen, die vom Platin einerseits und vom Alkohol andererseits ausgehen, dann wegfallen, war zu hoffen, dass die Photolyse, wenn sie ohnedem gelänge, frei oder fast frei von Dunkeleffekt einhergehen würde. Der Versuch ergab, dass

¹⁾ Z. physikal. Ch. **94**, 542 (1920).

25 cm ³ Chlorophyll- lösung Lösungsmittel	Zusatz	Knallgasverbrauch		Prüfung auf H ₂ O ₂ qualitativ	Knallgasverbrauch		H ₂ O ₂ titriert mg	H ₂ O ₂ gerechnet mg	Bemerkung
		im Licht cm ³ /Stde.	im Dunkeln cm ³ /Stde.		ins- gesamt cm ³	davon reine Licht- wirkung cm ³			
Methylalkohol . . .	2 cm ³ CaO	1,50	0,05	positiv	—	—	—	—	
„ . . .	2 cm ³ Ba(OH) ₂	1,07	0,05	„	—	—	—	—	
„ . . .	4 cm ³ Ba(OH) ₂	2,05	0,40	„	—	—	—	—	
„ . . .	4 cm ³ CaO	2,13	0,50	„	—	—	—	—	
Methylalkohol ohne Chlorophyll	4 cm ³ Ba(OH) ₂	0,40	0,40	negativ	—	—	—	—	Leerversuch
Äthylalkohol . . .	2 cm ³ Ba(OH) ₂	0,70	0,10	positiv	—	—	—	—	
„ . . .	2 cm ³ CaO	1,40	0,15	„	—	—	—	—	
abs. Alkohol . . .	0,1 g CaO	0,20	0,20	negativ	—	—	—	—	wasserfrei
„ . . .	0,01 g CaO	0,025	0,00	„	—	—	—	—	(wasserfrei, auf Zu- satz von etwas H ₂ O wie unter „Äthyl- alkohol“)
Äthylalkohol . . .	2 cm ³ Ba(OH) ₂	0,70	0,20	positiv	17,6	11,8	7	9	(Vergleich mit dem vorhergehenden Versuch ergibt die H ₂ -Wirkung allein
Äthylalkohol . . .	2 cm ³ Ba(OH) ₂	0,18	0,075	Luftverbrauch	4,4	2,23	1	3	
Butylalkohol . . .	2 cm ³ Ba(OH) ₂	0,28	0,075	Knallgasverbrauch positiv	—	—	—	—	
„ . . .	2 cm ³ CaO	0,19	0,10	„	—	—	—	—	
Tetrachlor- kohlenstoff . . .	0,1 g CaO	0	0	negativ	—	—	—	—	wasserfrei
Äthylalkohol . . .	Einige Tropfen Natronlauge	1,43	0,29	positiv	22	18	7	13,7	
Methylalkohol . . .	Einige Tropfen Natronlauge	1,48	0,13	positiv	11,2	8,1	4,7	6	

zwar die Photolyse tatsächlich geht, allein der Dunkeleffekt verschwand doch nicht ganz. Der Versuch verläuft wie folgt:

Ansatz:

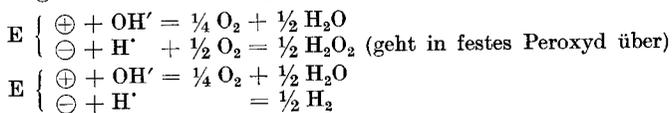
5 cm³ Amido-G-Salz (1:200), 20 cm³ Wasser, 5 cm³ Kalkmilch

Belich- tungs- zeit in Stunden	Stand in der Bürette cm ³	Durchschnittlicher Gasverbrauch	
		im Licht cm ³ pro Std.	im Dunkeln cm ³ pro Std.
0	12		
19	4,7 ^L		
27	2,5 ^L		
42	1,6 ^D		
51	0,4 ^L	0,30	0,06

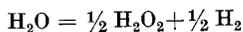
Prüfung auf H₂O₂ mit KJ-Stärke: positiv. Derselbe Ansatz 51 Stunden mit Knallgas im Dunkeln geschüttelt, absorbierte 5 cm³. Prüfung auf H₂O₂: negativ. Ähnlich verläuft der Versuch mit Barytwasser.

4. Versuche zur Wasserphotolyse.

Von der Knallgas-Photolyse sollte man zur Wasserphotolyse fortschreiten können. Wenn ein photodynamischer Farbstoff bloss auf Wasser wirkt, so sollte sich Sauerstoff und Wasserstoff entwickeln. Wirkt der Sauerstoff sofort auf die Kathode unter Bildung von Hydroperoxyd und wird dieses sofort gebunden als unlösliches Peroxyd, so war es nach Ansicht von Herrn Prof. *Baur* denkbar, dass die so hervorgerufene Depolarisation ein Freiwerden des Wasserstoffs erleichtern würde. Die folgenden Elementarprozesse müssten ineinandergreifen:



Oder zusammengezogen:



Ich habe verschiedene Versuche gemacht, die den geforderten Bedingungen gerecht werden sollten, führe sie aber nur summarisch an, da sie alle versagten.

Als Lichtempfänger diente zuerst Zinkoxyd, auch in Kombination mit Eosin, mit und ohne Zusatz von Bariumhydroxyd. Dann ging ich zu Chlorophyll (in Methylalkohol) über, sodann zu Amido-G-Salz alkalisch, schliesslich zu Chininsulfat, schwefelsauer, in welchem Fall Terpentinöl (zwei Stunden lang auf 110° erwärmt und destilliert) zur Fixation des aktiven Sauerstoffs zugesetzt wurde. Man belichtet, nachdem luftleer gemacht ist, und beobachtet, ob sich Gasblasen entwickeln. Nach zehnstündiger Belichtung an der Sonne prüft man auf Peroxyd. Die Prüfung fiel negativ aus und Gasblasen konnte man nicht sehen.

Ebenso wichtig wäre Sauerstoffentwicklung, die vielleicht zu erwarten wäre, im binären System: Sensibilator + Akzeptor (reduzierbarer Farbstoff). Zwar wissen wir aus dem ersten Teil dieser Arbeit, dass diese Systeme nicht gehen. Auch wenn man eine Emulsion bestehend aus Akzeptor in Wasser und Chlorophyll in Tetrachlorkohlensstoff belichtet (unter Luftabschluss), so wird der Akzeptor nicht reduziert. Dies tritt erst im ternären System ein, nämlich, wenn ein anodischer Depolarisator, z. B. Terpentinöl, zugegen ist. Liesse sich in diesem Fall im Terpentinöl nach der Belichtung aktiver Sauerstoff, z. B. in Form von Pinen-peroxyd nachweisen, so wäre dieser Befund dem Auftreten freien Sauerstoffs nahe gleichwertig. Allein man findet so keinen Peroxydsauerstoff.

Zusammenfassung.

1. Die Vertretbarkeit von Chlorophyll und anderen photodynamischen Farbstoffen bei photochemischen Oxydo-Reduktionen wird durch neue Beispiele belegt.
2. Platinwasserstoff kann in sensibilisierten Oxydo-Reduktionen die Funktion des Reduktors übernehmen.
3. Die Knallgas-Photolyse lässt sich teils mit, teils ohne Platinschwarz durch zahlreiche Sensibilatoren bewirken, namentlich durch Chlorophyll.

Diese Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der E. T. H. in Zürich vom Frühling 1929 bis Sommer 1930 ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Baur, für seine mannigfachen Ratschläge herzlich zu danken.

Lebens- und Bildungsgang.

Ich, Ferdinand Allisson von Couvet (Neuenburg), geboren am 3. September 1904 in Mutrux (Vaud), durchlief in Mutrux die dortige Primarschule, in St. Aubin (Neuchâtel) die Sekundarschule. Hierauf trat ich in die Evang. Lehranstalt in Schiers (Graubünden) ein, wo ich im Jahre 1925 die Maturitätsprüfung ablegte. Dann studierte ich während sieben Semestern an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich an der Abteilung für Chemie und erwarb mir im Jahre 1929 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Vom Frühjahr 1929 bis Sommer 1930 beschäftigte ich mich mit vorliegender Promotionsarbeit, die ich im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. *E. Baur* ausführte.
