

HEINZ MAUSER und ULRICH SPROESSER

Über den Becquerel-Effekt gelöster organischer Stoffe, I

Über die elektrochemische Natur des Effektes

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 18. März 1964)

Radikale, die häufig bei Photoreaktionen gelöster organischer Stoffe intermediär auftreten, können das Potential einer in die Lösung tauchenden Metallelektrode ändern. Damit kann der Becquerel-Effekt dieser Systeme erklärt werden. — Photopotentialdifferenzen und Photoströme als Funktion der Zeit wurden in Abhängigkeit von Intensität und Wellenlänge des erregenden Lichtes an zahlreichen Systemen gemessen. Auf die Möglichkeit, den Effekt zum Studium photochemischer Prozesse zu nutzen, wird hingewiesen.

Ändert sich die Potentialdifferenz zwischen zwei in eine Flüssigkeit tauchenden Elektroden bei asymmetrischer Belichtung, so bezeichnet man diese Erscheinung als BECQUEREL-Effekt, zu Ehren seines Entdeckers EDMOND BECQUEREL, der damit 1839 den ersten lichtelektrischen Effekt gefunden hat¹⁾. Seitdem ist der Effekt mit unterschiedlichen Anordnungen²⁻⁴⁾ studiert worden; eine Übersicht gibt Tab. 1.

Zu Beginn unserer Arbeiten waren nur die Ursachen des Effektes vom Typ A und B im wesentlichen geklärt. Wir haben uns bisher ausschließlich mit dem Effekt des Typs D₂ beschäftigt. Unsere ersten Untersuchungen haben wahrscheinlich gemacht, daß er von photochemisch erzeugten Radikalen hervorgerufen wird. Darüber wurde in I. c.^{4,5)} berichtet. Inzwischen sind von J. J. SURASH und D. M. HERCULES⁶⁾ unabhängig von uns entwickelte, ähnliche Vorstellungen bekannt geworden, die J. N. PITTS JR., H. W. JOHNSON JR. und T. KUWANA⁷⁾ am Beispiel von Benzophenonderivaten geprüft haben. In der Zwischenzeit konnten die Schlüsse von I. c.^{4,5)} durch weiteres Material gesichert werden.

MESSMETHODE

Die Photo-EMK und Photoströme zwischen einer direkt belichteten Elektrode (meist Pt, auch Ag, V2A-Stahl, Hg) und einer unbelichteten Vergleichselektrode (Pt-Draht, Ag/AgCl-Elektrode), die in Lösungen einfacher organischer Stoffe tauchten, wurden als Funktion der Zeit registriert. Bestrahlt wurde mit monochromati-

1) E. BECQUEREL, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 9, 145 [1839].

2-4) Literaturübersicht bei:

2) A. W. COPELAND, O. D. BLACK und A. B. GARRETT, Chem. Reviews 31, 177 [1942].

3) ST. PASZYK, Wiadomości Chemiczne 12, 767 [1958].

4) U. SPROESSER, Diplomarb. Univ. Tübingen 1962.

5) H. MAUSER und U. SPROESSER, Angew. Chem. 75, 299 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 262 [1963].

6) J. phys. Chem. 66, 1602 [1962].

7) J. phys. Chem. 66, 2456 [1962].

schem Licht; variiert wurden dessen Intensität und Wellenlänge sowie die Zusammensetzung der Lösungen. Der Effekt wurde in sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Lösungen studiert (Einzelheiten s. Versuchsteil).

Tab. 1. Die verschiedenen Typen des Becquerel-Effektes *)

Typ	Arbeitselektrode	Flüssige Phase	Charakteristische Beispiele
Reversible Zellen **) A	Pt, nicht direkt belichtet	Redoxpaar in wäbr. Lösung	Pt/FeCl ₂ , HCl, J ₂ (wL)/R ⁸⁾ Pt/Thionin, HCl, FeCl ₂ (wL)/R ⁹⁾
Irreversible Zellen B	Metallelektrode mit Halbleiterdeckschicht überzogen, direkt belichtet	unter den Versuchsbedingungen nicht absorbierender wäbr. Elektrolyt	Ag/AgBr/KBr (wL)/R ¹⁰⁾ Pt/Se/H ₂ SO ₄ /R ¹¹⁾ Ta/Ta ₂ O ₅ /Borax (wL)/R ¹²⁾ Ag/Cyanin/Na ₂ SO ₄ (wL)/R ¹³⁾
C	Blanke Metallelektrode, direkt belichtet		Ag/KNO ₃ (wL)/R ¹⁴⁾
D ₁	Blanke Metallelektroden, direkt oder nicht direkt belichtet	wäbr. oder alkoholisch-wäbr. Elektrolyt	Pt/FeCl ₃ , HCl (wL)/C ₂ H ₅ OH/R ¹¹⁾
D ₂		Lösung organischer Stoffe in organischen Solventien oder in Wasser	Pt/Riboflavin (wL)/R ¹⁵⁾ Pt/Benzoin, Äthanol/R ¹⁶⁾

*) In der Tab. sind nur die belichteten Halbzellen angegeben. R bedeutet Bezugslektrode, wL wäbr. Lösung.

**) Im Volumen der reversiblen Zellen läuft eine reversible photochemische Reaktion ab; die Elektrode spricht potentialrichtig auf Ausgangs- und Endprodukte an.

ERGEBNISSE

1. Die Natur des Becquerel-Effektes

Aus dem Versuchsmaterial von WHITE und Mitarbb.^{16,17)}, SURASH und HERCULES⁶⁾, PITTS und Mitarbb.⁷⁾ sowie aus eigenen Untersuchungen an etwa 120 Systemen^{4,18)} folgt:

a) In Becquerel-aktiven Systemen laufen in der Nähe der belichteten Elektrode Photoreaktionen ab, die unterschiedlichen Reaktionsklassen angehören. Als Beispiele seien genannt: Photopinakolisierung, Reduktion von Chinonen und Nitroverbindungen, Photolyse von Halogenverbindungen und Salpetrigsäureestern, Photo-

8) N. SASAKI und K. NAKAMURA, Sexagint. Collection of Papers Dedicated to Y. Osaka, Kyoto 1927, S. 249, C. 1928 II, 128.

9) E. RABINOWITCH, J. chem. Physics 8, 551 und 560 [1940].

10) W. VANSELOW und S. E. SHEPPARD, J. physic. Chem. 33, 331 [1929].

11) M. VOLLMER und W. MOLL, Z. physik. Chem., Abt. A 161, 401 [1932].

12) W. CH. VAN GEEL, C. A. PISTORIUS und P. WINKEL, Philips Research Repts. 13, 265 [1958], C. A. 52, 16892e [1958].

13) HANS MEIER, Die Photochemie der organischen Farbstoffe, S. 132, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963.

14) P. E. CLARK und A. B. GARRETT, J. Amer. chem. Soc. 61, 1805 [1939].

15) M. EISENBERG und H. P. SILVERMAN, Electrochim. Acta [London] 5, 1 [1961].

16) I. LEVIN und CH. E. WHITE, J. chem. Physics 18, 417 [1950].

17) I. LEVIN und CH. E. WHITE, J. chem. Physics 19, 1079 [1951]; I. LEVIN, J. R. WIEBUSH, M. B. BUSH und CH. E. WHITE, ebenda 21, 1654 [1953].

18) Geplante Dissertat. U. SPROESSER, Univ. Tübingen 1965.

polymerisation. — Für einige Systeme, bei denen wir den Becquerel-Effekt fanden, war aus der Literatur noch keine Photoreaktion bekannt. Sie konnte aber in allen Fällen spektroskopisch oder chromatographisch nachgewiesen werden. Auch reines, geschmolzenes Benzophenon (bei 50° unter Stickstoff) zeigt einen deutlichen Becquerel-Effekt, obwohl es sich nach E. J. BOWEN und E. L. A. E. DE LA PRAUDIÈRE¹⁹⁾ auch bei langer und intensiver Bestrahlung nicht verändert. Eine Schmelze von Benzophenon, die mit einem Quecksilberbrenner HBO 500 W bestrahlt und mit Stickstoff durchspült wird, färbt sich bald gelb. Chromatographisch können — neben viel unverändertem Benzophenon — mindestens drei Folgeprodukte nachgewiesen werden.

b) Photochemisch inaktive Systeme sind Becquerel-inaktiv. So gibt z. B. das technisch als UV-Absorber wichtige, photochemisch inaktive 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (HMB Riedel; Uvinul M-40 der GAF) in Äthanol keinen Becquerel-Effekt.

Wir konnten zeigen, daß nicht alle photochemisch aktiven Systeme Becquerel-aktiv sind. Dies gilt für alle bis jetzt untersuchten Systeme, in denen eine photochemische Isomerisation (*o*-Nitro-benzalanilin → *o*-Nitro-benzoesäureanilid²⁰⁾, Azoxybenzol → *o*-Hydroxy-azobenzol²¹⁾, photoinduzierte Friessche Verschiebung²²⁾ oder Dimerisation zu Cyclobutanderivaten (Cumarin²³⁾, Naphthochinon-(1.4)²⁴⁾) abläuft. Dagegen wurde bei der photochemischen Dehydromerisation des Anthrons in Äthanol an der Luft, wobei vermutlich zunächst ein Peroxid entsteht²⁵⁾, der Becquerel-Effekt gefunden.

Diese Befunde müssen durch die Annahme gedeutet werden, daß photochemisch erzeugte Zwischenprodukte, auf welche die Elektrode anspricht, den Becquerel-Effekt auslösen. Hierfür kommen in erster Linie Radikale in Betracht. Wir haben eine Reihe von Photoreaktionen untersucht, von denen radikalische Zwischenprodukte aus der Literatur bekannt oder aus Analogiegründen zu erwarten sind, und in jedem Fall den Becquerel-Effekt gefunden, selbst in Systemen wie Isopropylalkohol/Aceton^{26, 27)}, Diacetyl/Dimethylsulfoxid, tert.-Butylnitrit/Dimethylsulfoxid, in denen kurzlebige aliphatische Radikale gebildet werden.

Wirkt das Licht beim Becquerel-Effekt als Radikalbildner und ändern die Radikale das Potential der Elektrode, so ist zu erwarten, daß auch anders erzeugte Radikale sich ebenso verhalten. Dies wurde an methanolischen Lösungen von Aroxylen bestätigt. So ändert sich z. B. das Potential einer Platinelektrode in Methanol nach Zusatz von 2.6-Di-tert.-butyl-4-äthoxycarbonyl-phenoxy²⁸⁾ (10^{-3} m Lösung unter Stick-

19) J. chem. Soc. [London] 1934, 1503.

20) F. SACHS und R. KEMPF, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2715 [1902].

21) W. M. CUMMING und G. S. FERRIER, J. chem. Soc. [London] 127, 2374 [1925].

22) J. C. ANDERSON und C. B. REESE, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 217.

23) G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 4130 [1902].

24) A. SCHÖNBERG, AHMED MUSTAFA, M. Z. BARAKAT, N. LATIF, R. MOUBASHER und AKILA MUSTAFA, J. chem. Soc. [London] 1948, 2126.

25) H. HEITZER, Diplomarb. Univ. Tübingen 1963.

26) G. O. SCHENCK, W. MEDER und M. PAPE, 2nd UN Geneva Conference, S. 352, Pergamon Press, London, New York, Paris, Los Angeles 1959.

27) R. PIECK und E. W. R. STEACIE, Canad. J. Chem. 33, 1304 [1955].

28) Dargestellt nach A. RIEKER, Dissertat. Univ. Tübingen 1961.

stoff) um 800 mV. — Auch die Ketylanionen, die bei der Spaltung von Benzpinakol mit Alkali nach W. SCHLENK und A. THAL²⁹⁾ entstehen, ändern das Potential einer Quecksilberelektrode (ΔP bis zu 1 V). — Damit zeichnet sich die Möglichkeit ab, radikalische Dunkelreaktionen elektrochemisch zu studieren.

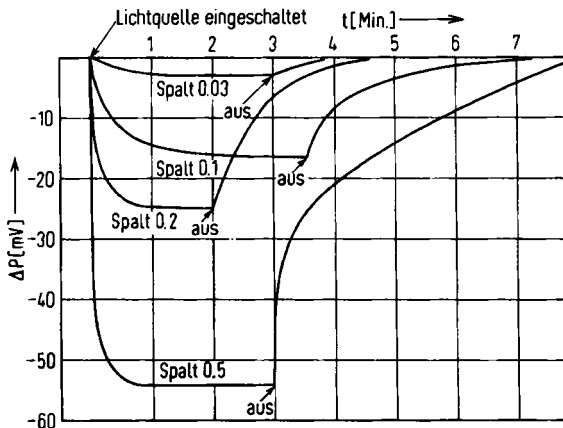
Es muß damit gerechnet werden, daß auch nichtradikalische Endprodukte das Elektrodenpotential ändern, so z. B. bei der Photoreduktion von Chinonen durch Alkohole entstehende Chinhydrone, bei der Photolyse von Halogenverbindungen auftretende Halogene. Dieser Einfluß kann aber getrennt studiert werden.

Als Lösungsmittel dienen ausschließlich polare organische Substanzen, vorwiegend Alkohole (Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol), daneben Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon, Chlorbenzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Pyridin. Schon aus meßtechnischen Gründen (zu hohe Zellwiderstände) konnte bisher mit unpolaren Lösungsmitteln, z. B. Cyclohexan, nicht gearbeitet werden.

2. Potential-Zeit-Kurven³⁰⁾ und Strom-Zeit-Kurven

Mit unserer Versuchsanordnung ist es möglich, bei Belichtung Potentialdifferenzen von 1 mV an mit Sicherheit zu erkennen. Die bisher größten Potentialdifferenzen von 0,8 V wurden in einer isopropylalkoholischen Lösung von Benzophenon nach Zusatz von Cyclohexylamin gefunden. — Bei Außenwiderständen von 10^6 bis 10^8 Ohm wurden Photoströme der Größenordnung 10^{-10} bis 10^{-8} A gemessen. Der Typ der Strom-Zeit-Kurven entspricht im wesentlichen dem der Potential-Zeit-Kurven.

Im Gegensatz zu den von SURASH und HERCULES⁶⁾ veröffentlichten Beobachtungen zeigen unsere Potential- bzw. Strom-Zeit-Kurven ein komplexes Bild. Wir beschränken uns darauf, einige charakteristische Beispiele herauszugreifen.

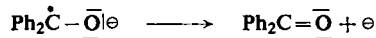


Abbild. 1. Potential-Zeit-Kurven von methanolischem Benzophenon in Gegenwart von Lithiummethylat und Lithiumchlorid unter Stickstoff ($c_{\text{Ph}_2\text{CO}} = 3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, $c_{\text{LiCl}} = 2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, $c_{\text{LiOCH}_3} = 8 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. „Spalt“ bedeutet die Öffnung des Monochromators. Lichtquelle XBO 450 W; $\lambda = 370 \text{ m}\mu$)

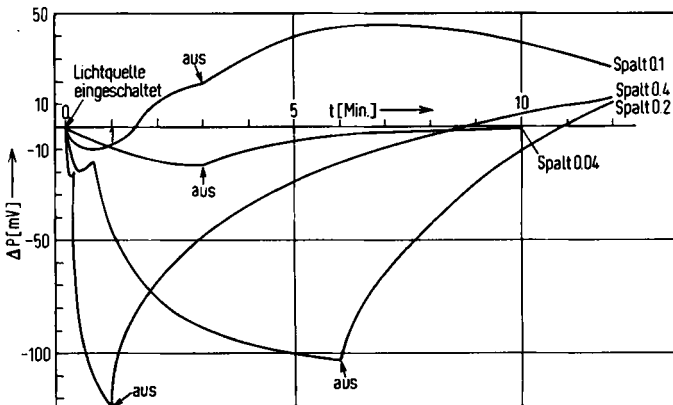
²⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2840 [1913].

³⁰⁾ Korrekter wäre der Ausdruck: „Potentialdifferenz-Zeit-Kurven“.

Abbild. 1 zeigt Potential-Zeit-Kurven einer methanolischen, lithiumchlorid-haltigen Benzophenonlösung nach Zusatz von Lithiummethylat (unter Stickstoff). Die den Effekt auslösende Photoreaktion ist präparativ³¹⁾ und durch ESR-Spektroskopie gut untersucht. AYS COUGH, SARGENT und WILSON³²⁾ haben intermediär auftretende Ketylanionen nachgewiesen; die bei der Reaktion entstehenden aliphatischen Radikale sind bislang durch die ESR-Methode noch nicht gefunden worden. Die aus Abbild. 1 ersichtlichen Halbwertszeiten liegen in der gleichen Größenordnung wie die Halbwertszeiten des Anstiegs und Abfalls des ESR-Signals nach An- und Abschalten der Lichtquelle. Als dominanten elektronenliefernden Prozeß nehmen wir deshalb an:



Wesentlich komplizierter ist das Bild der Potential-Zeit-Kurven von Benzophenon in reinem Isopropylalkohol (Abbild. 2).



Abbild. 2. Potential-Zeit-Kurven von isopropylalkoholischem Benzophenon unter Stickstoff ($c = 9 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Lichtquelle HBO 500 W; $\lambda = 366 \text{ m}\mu$)

Die Potential-Zeit-Kurven weisen hier auf mindestens drei gegeneinander spielende Teilvorgänge hin. Aus spektroskopischen Untersuchungen der Photopinakolisation von Benzophenon weiß man, daß sich neben dem Diphenylhydroxymethyl-³³⁾ und dem Dimethylhydroxymethyl-Radikal²⁶⁾ ein extrem langlebiger Komplex aus Diphenylhydroxymethyl und Benzophenon^{26, 34-36)} bildet, vermutlich in der Art einer Chinhydronverbindung. Ein möglicher Mechanismus ist in l. c.³⁶⁾ angegeben. Bis

31) W. D. COHEN, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **39**, 243 [1920]; W. E. BACHMANN, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 355 [1933].

32) P. B. AYS COUGH und F. P. SARGENT, *Proc. chem. Soc. [London]* **1963**, 94; P. B. AYS COUGH und R. WILSON, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 5412.

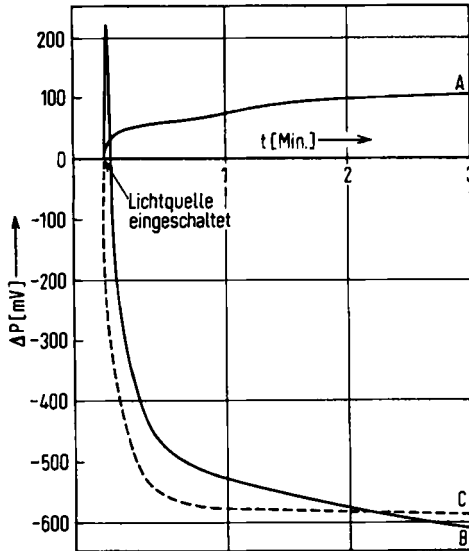
33) E. BERGMANN und SHIN-ICHIRO FUJISE, *Liebigs Ann. Chem.* **483**, 65 [1930].

34) V. FRANZEN, *Liebigs Ann. Chem.* **633**, 1 [1960].

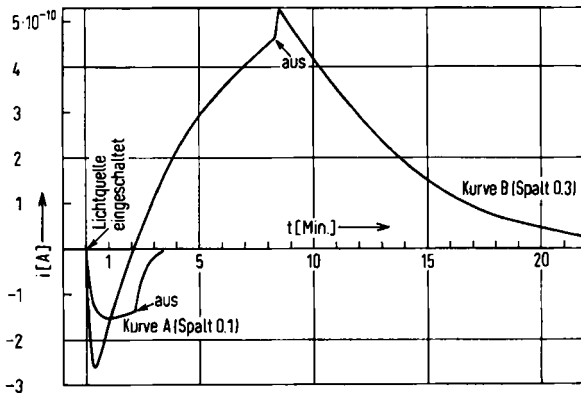
35) J. N. PITTS JR., R. L. LETSINGER, R. P. TAYLOR, J. M. PATTERSON, G. RECKTENWALD und R. B. MARTIN, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1068 [1959].

36) H. MAUSER und H. HEITZER, *Naturwissenschaften* **50**, 568 [1963].

jetzt ist es nicht geglückt, die Kurven in Teilkurven zu zerlegen und den einzelnen Radikalen zuzuordnen. — Wie Abbild. 2 zeigt, ändert sich hier der Kurventyp mit der Intensität des erregenden Lichtes (als relatives Intensitätsmaß ist die Spaltöffnung des Monochromators angegeben). Dies wurde bei vielen Systemen beobachtet; gelegentlich hängt der Kurventyp auch von der Wellenlänge ab. — Sauerstoff ändert die Potential- bzw. Strom-Zeit-Kurven oft in komplizierter Weise. Ein übersichtliches Beispiel gibt Abbild. 3.



Abbild. 3. Potential-Zeit-Kurven von Benzophenon in Na-isopropylathaltigem Isopropylalkohol ($c_{\text{Ph}_2\text{CO}} = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, $c_{\text{Na-Isoprop.}} = 5.4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Lichtquelle HBO 500 W; $\lambda = 366 \text{ m}\mu$). Kurve A: Lösung mit O_2 gesättigt; Kurve B: Lösung teilweise entlüftet; Kurve C: Lösung vollständig entlüftet. Die Intensität des erregenden Lichtes war in allen Fällen gleich



Abbild. 4. Strom-Zeit-Kurven von isopropylalkoholischem Naphthochinon-(1.4) unter Stickstoff ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Lichtquelle HBO 500 W; $\lambda = 435 \text{ m}\mu$)

Abbild. 4 zeigt Strom-Zeit-Kurven von Naphthochinon-(1.4) in Isopropylalkohol (unter Stickstoff). Kurve B weist auf zwei elektrochemisch aktive Stoffe hin, von denen der elektronenabgebende eine wesentlich kürzere mittlere Lebensdauer hat als der elektronenaufnehmende Stoff. Kurve B erinnert an eine Photostrom-Zeit-Kurve, die J. EGGERT bei festen Silberbromid-Photoelementen gefunden hat³⁷⁾. In vielen anderen Fällen^{4, 18)} wurden Kurven gefunden, die hinsichtlich der Größenordnung der Ströme, der Zeitkonstanten und des Typs den von Eggert publizierten Kurven entsprechen. Die Analogie ist verständlich, weil nach Eggert in den festen Zellen photochemische Prozesse ablaufen, bei denen verschiedene, elektrochemisch aktive Teilchen entstehen.

3. Elektrodenprozesse

Will man den Effekt zum Studium photochemischer Prozesse heranziehen, so muß zunächst geklärt werden: Wie hängen die EMK bzw. der Strom und die Konzentration der einzelnen, elektrochemisch aktiven Stoffe zusammen? Wie kann man komplizierte Kurven in Teilkurven zerlegen und diese photochemischen Teilprozessen zuordnen?

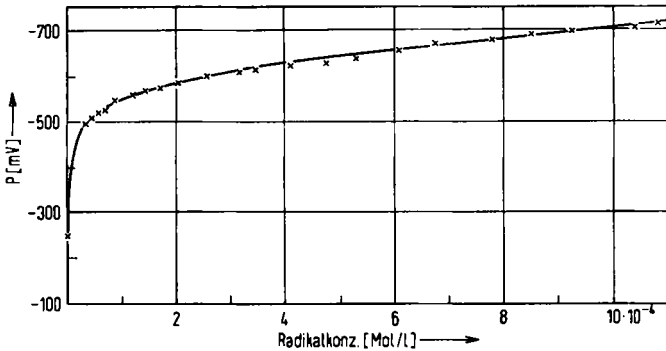
Vom elektrochemischen Standpunkt aus sind die untersuchten Elektrodenpotentiale schlecht definiert, denn es ist nicht bekannt, welche Stoffe vor der Belichtung das Elektrodenpotential bestimmen. Taucht man zwei Platinelektroden, die aus demselben Draht geschnitten und gleich behandelt worden sind, in dieselbe Lösung eines organischen Stoffes, so findet man stets eine endliche Potentialdifferenz, die anfänglich stark schwanken kann, im Laufe der Zeit aber bemerkenswert stabil wird. Eine Verkleinerung des Gitterstromes — bei der Verwendung verschiedener Röhrenvoltmeter — von 10^{-11} auf $5 \cdot 10^{-15}$ A beeinflusst dieses Verhalten nicht. Als Gegenelektrode kann man zwar eine reversible Elektrode verwenden, beispielsweise eine Silber/Silberchlorid-Elektrode in methanolischer Lithiumchloridlösung; wird aber die belichtete Elektrode ebenfalls reversibel gemacht, z. B. dadurch, daß man in saurer Lösung unter Wasserstoff arbeitet, d. h. wird die Austauschstromdichte eines definierten Vorgangs wesentlich erhöht, so spricht die Elektrode nicht mehr auf die Photoprodukte an und der Effekt bricht zusammen. Will man den Becquerel-Effekt messen, so muß man die elektrochemische Labilität in Kauf nehmen. Damit ist der Reproduzierbarkeit der Messungen prinzipiell eine Grenze gesetzt. Mit unserer bis jetzt benützten Versuchsanordnung lassen sich die Potential- bzw. Strom-Zeit-Kurven im allgemeinen auf $\pm 10\%$ reproduzieren.

Die im Licht entstehenden Radikale führen zu neuen Elektrodenprozessen, die das ursprüngliche Mischpotential der Arbeitselektrode ändern. Es gibt noch keine Möglichkeit, das Potential eines Radikals als Funktion der Konzentration zu berechnen, so wie das bei reversiblen Prozessen mit Hilfe der Nernstschen Formel möglich ist. Dieser Zusammenhang muß in jedem Fall experimentell ermittelt werden.

Abbild. 5 gibt die Abhängigkeit des Potentials einer ruhenden Quecksilberelektrode (Bodenquecksilber), bezogen auf eine Kalomelektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ in absolutem Isopropylalkohol, $1/10n$ an LiCl), von der Konzentration der Ketylanionen wieder³⁸⁾,

³⁷⁾ Angew. Chem. 73, 417 [1961], Abb. 8.

³⁸⁾ H. BOKRANZ, Diplomarb. Univ. Tübingen 1964.



Abbild. 5. Zusammenhang des Potentials einer Quecksilberelektrode (bezogen auf eine Kalomelektrode) und der Konzentration von Ketylanionen

die nach SCHLENK und THAL²⁹⁾ durch Alkalisplaltung von Benzpinakol in wasserfreiem Isopropylalkohol (Ausgangslösung: $c_{\text{Benzpinakol}} = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, $c_{\text{LiOCH}_3} = 7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, $c_{\text{LiCl}} = 10^{-1}$ Mol/l) dargestellt wurden. Die Änderung der Ketylanionenkonzentration wurde polarographisch bestimmt; das Potential der Quecksilberelektrode wurde in stromlosem Zustand gemessen. Schon kleine Radikalmengen, die polarographisch nicht mehr erfassbar sind, ändern das Potential deutlich. Auch ein großer Überschuß von Benzophenon ändert das Potential innerhalb der Meßgenauigkeit nicht, dagegen hängt es von der Alkalikonzentration ab.

H. BERG hat zur Untersuchung photochemischer Prozesse photopolarographische³⁹⁾ bzw. photovoltammetrische⁴⁰⁾ Methoden eingeführt, mit deren Hilfe quantitative Aussagen über kinetische Größen bei photochemischen Reaktionen vorwiegend in wäßrig-alkoholischen Lösungen gemacht werden können^{41,42)}. Auf Grund unserer Versuche, die die Frage nach der Natur des Becquerel-Effektes zum Ausgangspunkt hatten, können im Augenblick noch keine quantitativen Aussagen über photochemische Teilprozesse gemacht werden. Mit unserer Anordnung kann jedoch der Becquerel-Effekt als hochempfindlicher Indikator für radikalische Photoreaktionen — auch in nichtwäßrigen, polaren organischen Lösungsmitteln — herangezogen werden. So läßt sich mit unserer Anordnung bei kurzzeitiger (5 msec) Bestrahlung von Benzophenon in isopropylalkoholischer Lösung (10^{-2} bis 10^{-3} m) mit Licht der Wel-

³⁹⁾ H. BERG, *Naturwissenschaften* **47**, 320 [1960]; H. BERG, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **25**, 3404 [1960].

⁴⁰⁾ H. BERG, *Naturwissenschaften* **49**, 11 [1962].

⁴¹⁾ Zur Methode: H. BERG, *Habilitationsschrift Univ. Jena* 1962; *Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin* **2**, 546 [1960]; H. BERG und H. SCHWEISS, *Nature [London]* **191**, 1270 [1961]; H. BERG, *V. Intern. Symposium on Free Radicals, Uppsala 1961*, Preprint 8; H. BERG, *Z. Chem.* **2**, 237 [1962]; H. BERG, *Rev. Polarography [Japan]* **11**, 29 [1963]; *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **64**, 1104 [1960]; H. BERG und H. SCHWEISS, *Naturwissenschaften* **47**, 513 [1960]; H. BERG, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **65**, 710 [1961]; *Angew. Chem.* **75**, 868 [1963].

⁴²⁾ Speziellere Probleme: H. BERG, K.-P. BACHUS, W. JAEKEL, G. LÖBER und K.-F. TLACH, *Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin* **1**, 524 [1959]; A. ANHALT und H. BERG, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **63**, 694 [1959]; H. BERG, *Naturwissenschaften* **48**, 714, 100 [1961]; B. ELSCHER, R. NEUBERT, H. BERG und D. TRESSLIT, *Z. Chem.* **1**, 361 [1961].

lenlänge $366 \pm 15 \text{ m}\mu$ (Lichtquelle: Quecksilberbrenner HBO 500 W) noch eine deutliche Photo-EMK nachweisen. Damit hat man eine bequeme Methode, um photochemisch wirksame Spektralbereiche, im besonderen deren langwellige Grenze, aufzufinden. In Tab. 2 sind einige Grenzwellenlängen zusammengestellt.

Tab. 2. Grenzwellenlängen des photochemisch wirksamen Lichtes *)

Gelöster Stoff	Lösungsmittel	Konz. (Mol/l)	Grenzwellenlänge (m μ)	Arbeits-elektrode
Aceton	Isopropylalkohol	5.3	355 ± 3	Pt
Benzil	Dimethylsulfoxid	$2.1 \cdot 10^{-2}$	475 ± 15	Pt
Benzoin	Dimethylsulfoxid	$3.4 \cdot 10^{-2}$	425 ± 10	Pt
Benzophenon	(Schmelze)	6.0	410 ± 5	Pt
2.3-Dichlor-naphtho- chinon-(1.4)	Isopropylalkohol	$4.8 \cdot 10^{-4}$	600 ± 15	Pt
Bis-[o-jod-phenyl]- quecksilber	Chlorbenzol	$3.3 \cdot 10^{-3}$	370 ± 5	Ag

*) Alle Systeme wurden unter Stickstoff untersucht.

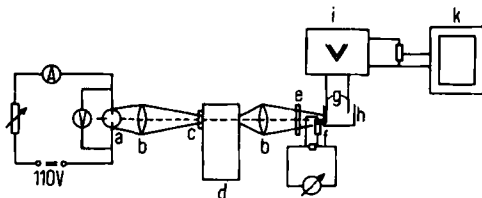
Wir haben begonnen, zur weiteren Deutung der Potential- bzw. Strom-Zeit-Kurven neben spektroskopischen ebenfalls voltammetrische Methoden heranzuziehen.

Herrn Prof. Dr. G. KORTÜM, dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Tübingen, sind wir für die Möglichkeit, in seinem Institut zu arbeiten, zu großem Dank verpflichtet; ebenso der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, die durch Sachbeihilfen unsere Untersuchungen ermöglicht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Apparatur

A. Die hauptsächlich benutzte Versuchsanordnung ist in Abbild. 6 schematisch dargestellt. Weitere Einzelheiten s. in l. c.⁴⁾

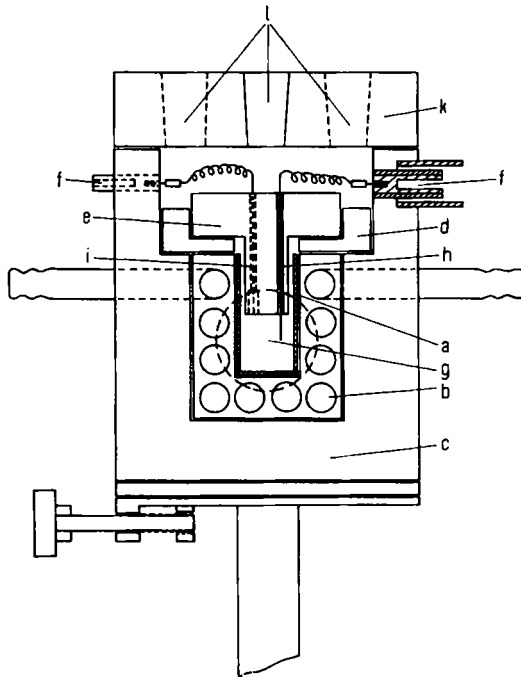


Abbild. 6. Schematische Darstellung der Meßanordnung. a: Hg-Brenner, b: Quarzlinien, c: Photoverschluß, d: Monochromator, e: Blende, f: Photoelement BPY 11, g: Elektroden, h: Meßzelle, i: Verstärker, k: Schreiber

Als Lichtquellen wurden Quecksilber- bzw. ein Xenon-Höchstdruckbrenner HBO 200 und 500 W bzw. XBO 450 W (Osram) eingesetzt.

Die Meßzelle (Abbild. 7) besteht aus einer Quarzküvette (a), die auf drei Seiten von einem kupfernen Thermostatenmantel (b) umgeben ist und in einem Gehäuse aus Polyäthylen (c) sitzt. Das Gehäuse enthält eine Halterung (d) für die Elektrodenfassung (Teflon; e) und Anschlußbuchsen (f) für die elektrischen Zuleitungen. Das Licht tritt durch ein eingekittetes

Quarzfenster (g) in die Küvette ein. Die Arbeitselektrode (h) sitzt unmittelbar hinter der Vorderwand der Küvette; die Bezugs elektrode (i) ist abgedunkelt. Das Gehäuse wird mit einem Deckel aus Polyäthylen (k) vakuumdicht verschlossen; der Deckel enthält drei Schlitze (l) für Absaugstutzen, Stickstoffzuleitung und Tropftrichter zum Beschicken der Küvette.



Abbild. 7. Schematische Darstellung der Meßzelle

Elektroden: Als Arbeitselektrode wurde meistens ein Pt-Draht verwendet, der zur Reinigung in Chromschwefelsäure erhitzt, in einer Lösung von Hydraziniumsulfat gekocht, mit Wasserdampf ausgedämpft und vor Versuchsbeginn in einer Alkoholflamme gegläht wurde. Als Gegenelektrode diente ein Pt-Draht (Reinigung wie eben beschrieben) oder ein anodisch mit einer AgCl-Schicht bedeckter Ag-Draht, der mit Wasser und dann mit dem beim Versuch verwendeten Lösungsmittel abgespült wurde.

Optik: Die Lichtquelle wird mit einer Quarzlinse auf den Eingangspalt eines Monochromators M4Q III (Zeiss) abgebildet. Am Eingang des Monochromators kann ein Photoschluß angebracht werden. So ist es möglich, den Effekt bei kurzer Belichtung (0.002 bis 1 Sek.) zu studieren. Das Bild der Quelle am Ausgangspalt des Monochromators wird auf die Meßelektrode abgebildet und durch eine 1 mm breite Blende begrenzt.

Intensitätsmessungen: Vor der Küvette, unterhalb der belichteten Elektrode und hinter der Blende, sitzt eine Photozelle BPY 11 (Siemens & Halske). Damit wird die (relative) Intensität des einfallenden Lichtes gemessen.

Meßverstärker und Schreiber: Die Meßspannung wird auf ein Vielfachelektrometer 330 (Dorsch-Elektronik; Eingangswiderstand $>10^{14}$ Ohm, Gitterstrom $<5 \cdot 10^{-15}$ A) gegeben. Zur Strommessung läßt sich der Eingangswiderstand des Gerätes in dekadischen Stufen

zwischen 1 und 10^{11} Ohm variieren. Der Ausgang des Verstärkers ist über ein Potentiometer mit einem Schreiber verbunden (Honeywell; Vollausschlag — 1 mV — in 1 Sek.).

B. Für die *polarographischen Messungen* wurde eine modifizierte Apparatur nach J. V. A. NOVÁK⁴³⁾ verwendet. Die Lösungen wurden mit Stickstoff gespült. Einzelheiten s. l. c.³⁸⁾.

Materialien

Die *Lösungsmittel* wurden nach den üblichen Methoden gereinigt⁴⁴⁾. Tetramethylsulfon wurde mehrfach fraktioniert kristallisiert.

Gelöste Stoffe: Die möglichst reinen Ausgangsprodukte wurden so lange aus verschiedenen polaren Lösungsmitteln umkristallisiert, bis der Schmp. konstant blieb und durch Dünnschichtchromatographie keine Verunreinigung mehr nachzuweisen war.

Stickstoff: Vorgereinigter Bombenstickstoff wurde in einer Apparatur nach l. c.⁴⁵⁾ nachgereinigt.

Quecksilber, zur Analyse und für Polarographie der Firma E. Merck, wurde nicht weiter gereinigt.

⁴³⁾ J. HEYROVSKÝ, Polarographisches Praktikum, 2. Aufl., S. 15, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.

⁴⁴⁾ M. PESTEMER, Angew. Chem. **63**, 118 [1951]; A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry, Vol. VII, Interscience Publishers Inc., New York 1955. Wegen Dimethylsulfoxid s. H. L. SCHLÄFER und W. SCHAFFERNICHT, Angew. Chem. **72**, 618 [1960].

⁴⁵⁾ EUGEN MÜLLER und H. METZGER in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 327, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1959.