

6. Gegenwart von Luft vermehrt die Ausbeute nicht deutlich. Methylenblau liefert mit Luft von sich aus etwas Formaldehyd (durch Oxydation mit Luft), der abzuziehen ist, siehe Versuch 4 und 12. — Wir verweisen auf das Photolysen-Schema, diese Zeitschrift **20**, S. 389 (1937). Danach ist zum Angehen der Photolyse Sauerstoff zwar nicht absolut nötig, aber vorteilhaft. Daher prüften wir den möglichen Einfluss der Gegenwart von Luft. Scheint nicht vorhanden.

7. Im System Rhodamin und Methylenblau, luftfrei, beobachten wir Ausbleichen des Methylenblau. Da nach Zutritt von Luft die Bläuung wiederkehrt, musste sich der Leukokörper gebildet haben. An die Stelle des anodischen Vorganges Leuko-Mbl. \longrightarrow Mbl. muss irgendein anderer oxydativer Prozess getreten sein, der vorläufig unbestimmt bleibt.

Zusammenfassung.

Methyl- und Äthylester von Eosin und Äthylester von Rhodaminen geben im *Baur-Fricke*-Versuch Formaldehyd. Nicht veresterte Vertreter der Eosin-Gruppe geben den Effekt nicht.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule. Juli 1937.

124. Über die sensibilisierte¹⁾ Photolyse der Äpfelsäure

von Emil Baur.
(2. VIII. 37.)

Als ich vor Jahresfrist nach Versuchen von *M. Aeschlimann* in dieser Zeitschrift²⁾ über die sensibilisierte Photolyse der Glykolsäure berichtete, versprach ich, entsprechende Erhebungen über die Äpfelsäure später beizubringen. Der Ankündigung nachkommend, teile ich nach Versuchen von *Paul Mueller* und *C. Montigel* einige Messungen an Äpfelsäure mit, die im Zusammenhang mit denen an Glykolsäure von Interesse sein können. Wegen Versuchsanordnung und Analysen verweise ich auf die obige Abhandlung. Der Zweck der Untersuchung besteht im Vergleich der sensibilisatorischen Wirkung von Schwermetallsalzen mit photodynamischen Farbstoffen. Gewählt wurden: Uranylsulfat, Ferrisulfat, Chininsulfat, Eosin und Rhodamin. Die beiden letzteren gaben wir auf wegen Ausflockung. Die drei übrigen verhalten sich im ganzen übereinstimmend, zeigen aber doch im einzelnen charakteristische Unterschiede qualitativ und quantitativ.

¹⁾ Wir drucken auf ausdrücklichen Wunsch des Verfassers „sensibilisiert“, „Sensibilisation“ usw., statt sensibilisiert, Sensibilisation usw. *Red.*

²⁾ *Helv.* **19**, 234 (1937).

Uranylsalz wirkt am mildesten, Ferrisalz kräftiger, Chinin am stärksten, auch die Geschwindigkeit (oder der Umsatz) ist mit Chinin am grössten. Wir beurteilen die Stärke der Einwirkung nach dem Verhältnis Mole Quecksilber(I)chlorid zu Mole Kohlendioxyd. Dieses ist mit Uranyl-ion ungefähr wie 1 : 1, mit Ferri-ion wie 1 : 2 und mit Chinin wie 1 : 3, was bedeutet, dass im Falle des Ferri- und des Chinin-Sensibilators der oxydative Abbau noch von mehr tiefgreifenden inneren Zerlegungen der Äpfelsäure begleitet ist. Es drängt sich unmittelbar auf, die Tiefe der Einwirkung in Beziehung zu setzen zu der Grösse der absorbierten Quanten, die in der Tat zunimmt vom Uranyl-ion (blau absorbierend) zum Ferri-ion (violett absorbierend) zum Chinin (ultraviolett absorbierend).

Nachfolgend das Versuchsmaterial.

Die Belichtungen erfolgen luftfrei in Flachgefässen, untergetaucht in einer Wanne mit fliessendem Wasser, bei vorwiegend Sonnenlicht.

1. Sensibilator: Uranylsulfat

Ansatz: 20 cm³ 5-proz. Äpfelsäure
 10 cm³ 10-proz. Uranylsulfat, 0,1-n. H₂SO₄
 40 cm³ HgCl₂, gesättigt
 30 cm³ Wasser

Belichtung Sonne Stunden	Millimole Hg ₂ Cl ₂	Millimole CO ₂
2½	0,58	
4	0,80	0,94
9½	1,38	1,38

Die belichtete Lösung enthält Brenztraubensäure
 CH₃·CO·COOH,

nachgewiesen mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin, salzsauer. — Das molare Verhältnis Hg₂Cl₂ : CO₂ nähert sich dem Verhältnis 1 : 1.

2. Sensibilator: Ferrisulfat.

Ansatz: 25 cm³ 5-proz. Äpfelsäure
 20 cm³ Ferriammoniumsulfat
 10 cm³ HgCl₂ gesättigt
 10 cm³ Wasser

Belichtung: bewölkter Himmel. Stunden	Hg ₂ Cl ₂ g	CH ₃ ·COH g	CH ₃ ·CO·COOH g	Millimole Hg ₂ Cl ₂	Millimole CO ₂
2	0,014	0	0,053	0,030	
4	0,026	0,009	0,037	0,055	
6	0,033	0,020	0,200	0,070	0,15
9	0,042	0,044	0,008	0,089	
10	0,045	0,054	0,006	0,095	0,19
12		0,065	0,001	0,090	0,20

Das molare Verhältnis $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 : \text{CO}_2$ ist im späteren Verlauf ungefähr 1 : 2. — Acetaldehyd entsteht sekundär aus Brenztraubensäure. In dem Masse, in dem die letztere abnimmt, wächst der Gehalt an Aldehyd (graphisch leicht zu übersehen).

3. Sensibilator: Chininsulfat.

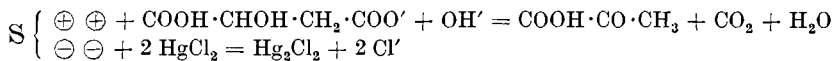
Ansatz: 20 cm³ 5-proz. Äpfelsäure
 5 cm³ HgCl_2 gesättigt
 5 cm³ Chininsulfat 1 : 1000
 10 cm³ Wasser

Belichtung: Sonne, leicht verschleiert. Stunden	Hg_2Cl_2 g	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ g	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ g	Millimole Hg_2Cl_2	Millimole CO_2
1	0,024	0,008	0,031	0,050	
2	0,034	0,021	0,025	0,072	0,21
3	0,047	0,032	0,013	0,099	
4	0,049	0,045	0,010	0,103	0,30
5	0,053	0,058	0,005	0,115	
6	0,056	0,071	0	0,118	0,34

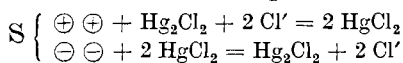
Das molare Verhältnis $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 : \text{CO}_2$ ist nahe 1 : 3. Acetaldehyd entsteht aus Brenztraubensäure, aber nicht allein; es muss noch eine andere Quelle für den Aldehyd vorhanden sein. Glyoxylsäure ist spurenhaf nachweisbar (mit der Naphtoresorcin-Probe).

In allen Versuchen ist an der Kurve des zeitlichen Verlaufs der Kalomel- oder Kohlendioxyd-Entwicklung die bei sensibilisierten Photolysen üblicherweise zu beobachtende Bremsung der Umsetzung klar zu erkennen.

Dieser Umsatz ist im Falle des Uranylsulfates zu schreiben (S = Sensibilator):

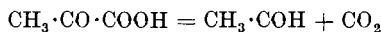


während die Hemmung durch die Zirkularreaktion



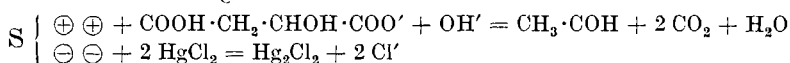
gegeben ist.

Im Falle des Ferrisulfates gesellt sich zu diesen Prozessen noch die Zerlegung der Brenztraubensäure nach:



hinzu, so dass das Verhältnis $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 : \text{CO}_2$ wie 1 : 2 wird.

Im Falle des Chininsulfates gibt es gleich von Anfang Aldehyd nach der Gleichung:



mit dem Verhältnis $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 2$. Da aber experimentell das Verhältnis 1 : 3 gefunden wurde — auch mit den beiden anderen Sensibilatoren wird immer ein bilanzmässiger Überschuss von CO_2 gemessen —, so muss man schliessen, dass die Äpfelsäure und deren photolytische Abkömmlinge zu einem gewissen Grad an Stelle des Mercurichlorides auch kathodisch verbraucht werden (etwa Äpfelsäure reduziert zu Bernsteinsäure, Brenztraubensäure zu Milchsäure, Acetaldehyd zu Äthylalkohol). Zum Nachweis der geringen Mengen der in Betracht kommenden Reduktions-Produkte wären Versuche grösseren Maßstabes erforderlich.

Die Versuche sind nicht bis zur Erreichung des Stationär-Zustandes fortgeführt worden (wie bei der Glykolsäure; vgl. dort). Dies schien entbehrlich, da bei der Vielfalt der Äpfelsäure-Photolyse die Anwendung der für einfache Fälle geltenden Hemmungsgleichung¹⁾:

$$\text{Umsatz} = \text{Stationärkonzentration} (1 - e^{-kt})$$

sich verbietet. Das Interesse richtet sich vielmehr auf das Qualitative des Chemismus.

Die Hemmungsfunktion betreffend sei darauf hingewiesen, dass sie aus der photolytischen Zirkularreaktion zwanglos ganz ebenso folgt, wie bei einer Wechsel-Elektrolyse²⁾. Statt dessen finden wir in der photochemischen Literatur häufig die Hemmungsfunktion auf einen Gegenprozess zurückgeführt, der eine Dunkelreaktion ist³⁾, so dass wir — wie es sich häufig ereignet — für dasselbe, experimentell verifizierbare, Zeitgesetz zwei verschiedene Ableitungen besitzen. Das Kriterium der Wahrheit meiner Desensibilierungstheorie liegt für mich in der Summe nachweislicher elektrochemischer Beziehungen, die sie schafft und aufzeigt⁴⁾.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule. — Juli 1937.

¹⁾ Vgl. *E. Baur*, Formeln für die sensibilisierte Photolyse, *Helv.* **12**, 793 (1929); *E. Baur*, *Helv.* **19**, 234 (1936); *C. Ouellet*, *Helv.* **14**, 936 (1931).

²⁾ *E. Baur*, Über elektrolytische Desensibilierung, *Z. El. Ch.* **40**, 184 (1934).

³⁾ Vgl. z. B. *G. Holst*, Zur Photochemie der reversiblen Redoxprozesse, *Z. physikal. Ch. [A]* **179**, 173 (Juni 1937).

⁴⁾ *E. Baur*, *Z. El. Ch.* **34**, 595 (1928).