

Untersuchung über die Quantenempfindlichkeit für die aktiven und absorbierten Quanten bei der *cis*-*trans*-Umwandlung von Azobenzol durch Licht*

Von ISOLDE HAUSSE R

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung,
Abteilung für physikalische Therapie, Heidelberg
(Z. Naturforschg. 5a, 56—62 [1950]; eingegangen am 1. August 1949)

Es wird die spektrale Abhängigkeit der Umwandlungsrichtung und der Quantenempfindlichkeit der *cis* → *trans*-Umwandlung von Azobenzol im Bereich von 248—435 m μ bestimmt. Durch Deutung des Quantenbedarfs nach den Gesetzen der mathematischen Wahrscheinlichkeitsrechnung und durch Gegenüberstellung der Ergebnisse mit denen an Stilben können Schlüsse über das Verhältnis von Absorptionsbereich und Wirkbereich im Azobenzol-Molekül bei der Absorption von Licht gezogen werden.

Die Untersuchungen von K. H. Haubér^{1,3} über die Quantenempfindlichkeit der photochemischen Umwandlungen von Triphenylformazan und Triphenyl-tetrazoliumchlorid durch sichtbares und ultraviolettes Licht führten u. a. zu dem Ergebnis, daß die Quantenbilanz einer photochemischen Reaktion nicht hinreichend definiert ist durch die Bestimmung der Quantenempfindlichkeit γ bezogen auf die *absorbier-ten* Quanten q_{abs}

$$\gamma = \frac{\text{Zahl der umgewandelten Moleküle}}{\text{Zahl der absorbierten Quanten}},$$

sondern daß außerdem die Bestimmung einer neu definierten Quantenempfindlichkeit γ^* bezogen auf die zur Wirkung gelangenden, *aktiven* Quanten q_{akt}

$$\gamma^* = \frac{\text{Zahl der umgewandelten Moleküle}}{\text{Zahl der aktiven Quanten}}$$

erforderlich ist. Für die aktiven Quanten ist nach ihrer Definition das Quantenäquivalentgesetz stets erfüllt.

Während γ bei bestimmten, gemessenen Prozentsätzen der Umwandlung durch die ebenfalls gemessenen im Mittel pro Molekül absorbierten Quantenzahlen q_{abs} bestimmt wird, findet man γ^* durch Deutung der Meßresultate nach den Gesetzen der statistischen Wahrscheinlichkeitsrechnung (z. B. Poisson-Statistik), die in der Biophysik kurz als Treffertheorie bezeichnet wird.

* Vorgetragen von J. Haubér auf der Tagung für Biophysik in Mosbach am 20. Oktober 1949.

¹ K. H. Haubér, Naturwiss. 36, 313 [1949].

Danach wird die Zahl der Treffer n aus der Form der Dosis-Effektkurven ermittelt, bei denen der Prozentsatz der Umwandlung als Funktion des Quotienten aus der Dosis (q_{abs}) und der für 50-proz. Umwandlung erforderlichen Dosis₅₀ ($q_{\text{abs},50}$) aufgetragen wird. Aus der so gefundenen Zahl n der Treffer kann die für einen bestimmten Prozentsatz der untersuchten Umwandlung pro Molekül zur Wirkung gelangende, aktive Quantenzahl q_{akt} aus der Poisson-Statistik errechnet werden, die für die hier untersuchten Lösungen geringer Konzentration und Schichtdicke anwendbar ist. Danach ist z. B. für Ein-treffer-Vorgänge die für 50-proz. Umwandlung pro Molekül wirksame Quantenzahl $q_{\text{akt},50} = 0,7$; für Zweittreffer-Vorgänge $q_{\text{akt},50} = 1,7$.

K. H. Haubér hat in seiner ausführlichen Arbeit³ die Anwendung der Treffertheorie auf photochemische Reaktionen eingehend diskutiert, es werden daher im folgenden die von ihm gegebenen Definitionen benutzt. Es wird das Volumen der reagierenden Einheit V zunächst gleich dem Volumen des gelösten, photochemisch reagierenden Moleküls gesetzt. Ferner ist der formale Treffbereich, der gleich oder kleiner V sein kann, $v = p\tau$, worin p die Wirkungswahrscheinlichkeit und τ der wahre Treffbereich, also das wahre Wirkungsvolumen ist. Der formale Treffbereich v und der Wert γ^* kann mit Hilfe der Gleichung

$$\gamma/\gamma^* = q_{\text{akt},50}/q_{\text{abs},50} = \frac{V}{v} \quad (1)$$

bestimmt werden.

² K. H. Haubér, Naturwiss. 36, 314 [1949].

³ K. H. Haubér, Z. Naturforschg. 5a, 41 [1950].



Während also der formale Treffbereich v , der nur eine formal-mathematische Bedeutung hat, aus der Treffertheorie berechnet werden kann, ist das für die realen Größen p und τ nicht der Fall. Eine Aussage über p und τ ist nur aus den auf andere Weise gegebenen physikalisch-chemischen Voraussetzungen möglich.

Die Aussichten auf konkretere Deutung des Reaktionsmechanismus der Absorption und Wirkung von Photonen sind bei photochemischen Prozessen erheblich günstiger als bei biologischen Strahlenwirkungen. Denn in der Biophysik sind häufig Art und Größe der reagierenden Einheit und das Treffereignis selbst unbekannt. Die Variabilität der biologischen Substanz, die sich ebenfalls in statistischen

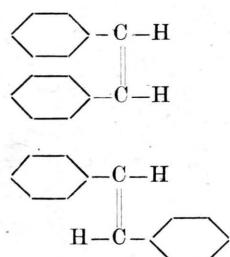
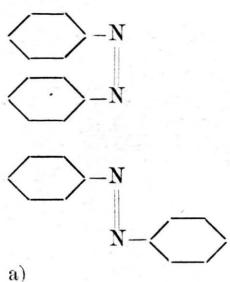


Abb. 1. a) cis- und trans-Azobenzol, b) cis- und trans-Stilben.

Verteilungsgesetzen manifestiert, überlagert sich der Statistik der Treffereignisse. Besonders klare Resultate sind bei der Anwendung der Treffertheorie auf eine möglichst einfache photochemische Reaktion an einem relativ einfachen Molekül zu erwarten. Aus diesem Grunde wurde die Untersuchung der Quantenbilanz der $cis \leftrightarrow trans$ -Umwandlung von Azobenzol (Abb. 1) durchgeführt, die außerdem im Zusammenhang mit der von mir gemeinsam mit D. J erch el und R. K u h n⁴ untersuchten reversiblen $cis-trans$ -Isomerisation der Formazane und ebenfalls im Hinblick auf die Untersuchungen von K. H. H a u ß e r¹⁻³ über die Quantenbilanz der Umwandlung von Triphenyl-tetrazoliumchlorid und Triphenyl-formazan von besonderem Interesse war.

Aus Arbeiten von G. Sp. H a r t l e y⁵ ist bekannt, daß sich *trans*-Azobenzol (Schmp. 68°) in Lösung durch Bestrahlung mit Sonnenlicht teilweise in die *cis*-Form (Schmp. 71,4°) umlagert. Ferner gibt Hartley an, daß sich unter dem Einfluß von Tageslicht in

⁴ I. H a u ß e r, D. J erch el u. R. K u h n, Chem. Ber. **82**, 195; 515 [1949].

⁵ G. Sp. H a r t l e y, Nature [London] **140**, 281 [1937]; J. chem. Soc. I, 633 [1938].

einer Azobenzol-Lösung ein Konzentrationsgleichgewicht ausbildet, das durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten der photochemischen Reaktionen *cis* → *trans* und *trans* → *cis* bestimmt ist.

I. Zur näheren Untersuchung der Richtung und Geschwindigkeit der Umwandlung von Azobenzol, ferner zur Bestimmung des Quantenbedarfs seiner $cis \leftrightarrow trans$ -Umlagerung wurden folgende Messungen ausgeführt:

a) An alkoholischen Lösungen der kristallisierten reinen *trans*-Form* (Abb. 1 a) und der reinen *cis*-

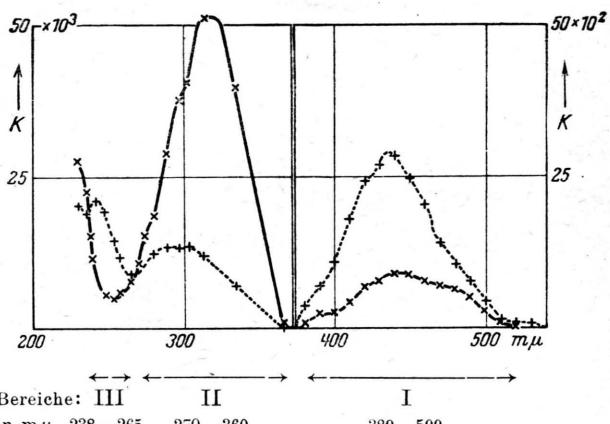


Abb. 2. Absorptionsspektrum von a) *trans*-Azobenzol
x—x—x; b) *cis*-Azobenzol +---+.

Form (Abb. 1 a) wurden die Absorptionsspektren (Abb. 2) durch Messung des molaren Absorptionskoeffizienten ε [$\text{cm}^{-1} l \text{ Mol}^{-1}$] als Funktion der Wellenlänge aufgenommen. Diese Messungen erfolgten durch lichtelektrische Photometrie des von den Lösungen absorbierten Lichtes im Vergleich zum reinen Lösungsmittel mit je einem Doppelmonochromator für das Sichtbare und das UV in der Anordnung von R. W. P o h l⁶. Die gefundenen Absorptionsspektren weichen in bezug auf die Absorptionshöhe etwas von den von Winkel und Siebert⁷ angegebenen Werten ab, worauf ich später noch einmal zurückkomme.

b) Es wurden an alkoholischen Lösungen $cis \leftrightarrow trans$ -Umwandlungen von Azobenzol durch Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlängen $\lambda_{\text{Umw}} = 435, 313$ und $248 \text{ m}\mu$ hervorgerufen. Die bei bestimmten erzielten Prözentsätzen der Um-

* Die reinen Substanzen verdanke ich Hrn. Prof. Dr. R. K u h n, der mir freundlicherweise nach Angaben von Coo k⁸ isolierte, reine Präparate überlassen hat.

⁶ R. W. P o h l, Naturwiss. **15**, 433 [1927].

⁷ A. Winkel u. H. Siebert, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 675 [1941].

⁸ A. H. Coo k, J. chem. Soc. [London] I, 879 [1938].

wandlung im Mittel pro Molekül absorbierte Quantenzahl q_{abs} wurde gemessen. Die durch die Bestrahlung verursachte Änderung des Absorptionskoeffizienten α der Lösung wurde bei der Berechnung von q_{abs} berücksichtigt. Die Bestrahlung erfolgte in Spezial-Quarzküvetten der Quarzglas-Ges., Hanau, mit Quecksilber-Höchstdrucklampen (500 oder 1000 Watt) von

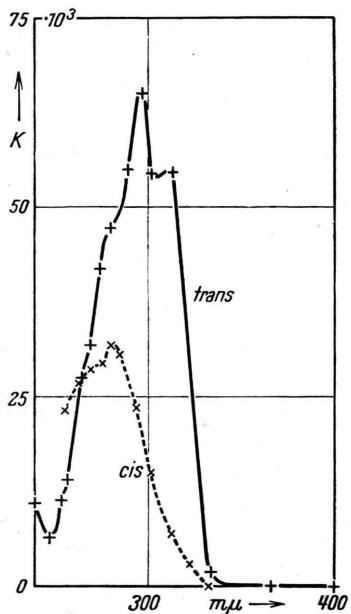


Abb. 3. Absorptionsspektrum von *trans*-Stilben.

Osram durch einen lichtstarken Zeiß-Monochromator. Die Messung der absorbierten Quanten wurde im Vergleich zu der mit reinem Lösungsmittel gefüllten Küvette ausgeführt, durch Messung der eingestrahlten und durchgelassenen Lichtintensität mittels einer Na-Hochvakuumzelle plus Hochohmwiderrand in Kompen-sationsschaltung. Die Na-Zelle wurde mittels eines energetisch geeichten Hochvakuumthermoelements von Prof. Hase, Hannover, in absolutem Energiemaß geeicht.

Der Prozentsatz der umgewandelten Moleküle wurde aus der durch die Bestrahlung hervorgerufenen Änderung des molaren Absorptionskoeffizienten α_λ bei einer charakteristischen Meßwellenlänge $\lambda_{Me\ddot{s}} = 313 \text{ m}\mu$ errechnet.

c) Zum Vergleich wurde das Absorptionsspektrum von *trans*-Stilben (Abb. 1b) in Cyclohexan (Abb. 3) gemessen und der Quantenbedarf der *trans* \rightarrow *cis*-Umwandlung bei $\lambda_{Umw} = 313 \text{ m}\mu$ bestimmt. Von Stilben liegen bereits ältere Messungen⁹ vor, die innerhalb

⁹ A. Smakula, Z. physik. Chem. (B) 25, 90 [1934].

der Meßgenauigkeit mit den jetzt ausgeführten übereinstimmen.

II. Meß-Ergebnisse

1. Im Absorptionsspektrum von Azobenzol sind drei charakteristische Bereiche I, II und III (Abb. 2) zu unterscheiden, die sich zunächst formal dadurch abgrenzen, daß in ihnen die relative Höhe der Absorption von *trans* gegen *cis* das Vorzeichen wechselt. In den Bereichen I und III absorbiert die *cis*-Form erheblich stärker als die *trans*-Form. Im Gegensatz dazu ist im Bereich II die Absorptionshöhe von *trans* sehr viel größer als die von *cis*.

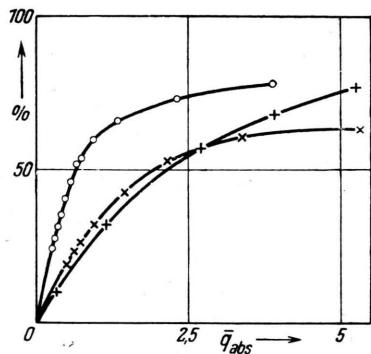


Abb. 4. Umwandlungskurven für Azobenzol. a) bei $\lambda_{Umw} = 435 \text{ m}\mu$ (○—○—○), b) bei $\lambda_{Umw} = 313 \text{ m}\mu$ (+---+), c) bei $\lambda_{Umw} = 248 \text{ m}\mu$ (x—x—x).

Die drei Bereiche unterscheiden sich ferner wesentlich dadurch, daß in ihnen die Richtung der photo-chemischen Umwandlung, *cis* \rightarrow *trans* oder *trans* \rightarrow *cis*, verschieden ist. Die Umwandlung *trans* \rightarrow *cis* tritt nur im Bereich II ein, in dem andererseits die umgekehrte Umwandlung *cis* \rightarrow *trans* nicht merklich ist. Im Gegensatz dazu tritt die Umwandlung *cis* \rightarrow *trans* sehr ausgeprägt in den Bereichen I und III ein, in denen wiederum eine merkliche *trans* \rightarrow *cis*-Umwandlung nicht feststellbar ist.

2. Außer der Umwandlungsrichtung ist auch der Quantenbedarf der *cis* \rightarrow *trans*-Umwandlung bei Einstrahlung von Licht aus den drei charakteristischen Bereichen I: $\lambda_{Umw} = 435 \text{ m}\mu$, II: $\lambda_{Umw} = 313 \text{ m}\mu$, III: $\lambda_{Umw} = 248 \text{ m}\mu$ verschieden. Die Messung ergibt bei 50-proz. Umwandlung für die im Mittel pro Molekül absorbierte Quantenzahl

$$q_{abs,50} = 0,65_I; 2,2_{II}; 1,9_{III}.$$

Andererseits zeigen in allen drei Bereichen die gemessenen Umwandlungskurven für Azobenzol (Abb. 4)

und ihre Dosis-Effektkurven (Abb. 5) die charakteristische Form von Eintrefferkurven mit dem endlichen Wert des Differentialquotienten im Koordinatenanfangspunkt. Zum Vergleich ist in Abb. 5 eine theoretische Zweittrefferkurve eingezeichnet. Es gelangt also bei der *cis* \rightarrow *trans*-Umwandlung in allen

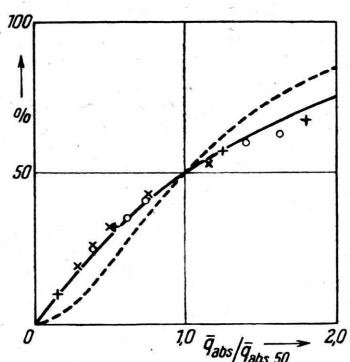


Abb. 5. Azobenzol. a) Theoretische Eintreffer-Dosiseffekt-Kurve (—); b) Theoretische Zweittreffer-Dosiseffekt-Kurve (---); c) Dosiseffektkurve für Azobenzol bei $\lambda_{Umw} = 435 \text{ m}\mu$ (○ ○ ○), bei $\lambda_{Umw} = 313 \text{ m}\mu$ (+ + +), bei $\lambda_{Umw} = 248 \text{ m}\mu$ (× × ×).

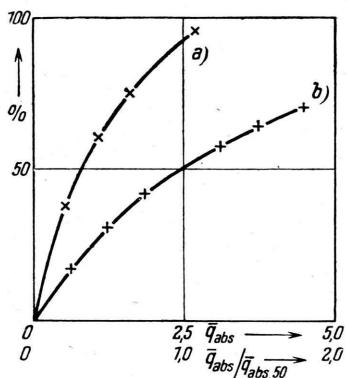


Abb. 6. Stilben. a) Umwandlungskurve: Abszisse q_{abs} , b) Dosis-Effektkurve: Abszisse $q_{abs}/q_{abs,50}$.

drei Bereichen an der N=N-Doppelbindung ein Treffer, d. i. ein Quant, zur Wirkung. Für Eintreffer-Vorgänge errechnet sich aus der Poisson-Statistik bei 50-proz. Umwandlung für die im Mittel pro Molekül aktive Quantenzahl der Wert

$$q_{akt,50} = 0,7_{I,II,III},$$

der also in allen drei Bereichen Gültigkeit besitzt. Weiter hat bei Eintreffer-Vorgängen die auf aktive Quanten bezogene Quantenempfindlichkeit den Wert

$$\gamma^* = 1_{I,II,III},$$

was ebenfalls in allen drei Bereichen gilt.

Die auf die *absorbierten* Quanten bezogene Quantenempfindlichkeit γ ist dagegen unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit (s. unter 4)

$$\gamma = 1_I; \frac{1}{3}_{II}; \frac{1}{3}_{III}.$$

3. Das Absorptionsspektrum von *trans*-Stilben in Cyclohexanolösung ist in Abb. 3 angegeben, es zeigt einen ausgeprägten Absorptionsbereich um $300 \text{ m}\mu$, eine Absorptionsbande im Sichtbaren fehlt bekanntlich ganz. Stilben ist farblos. — Im Gegensatz dazu besitzt Azobenzol eine Absorptionsbande im Sichtbaren, wodurch sich sein Absorptionsspektrum charakteristisch von dem von Stilben unterscheidet, worauf hiermit besonders hingewiesen sei.

Für den Quantenbedarf der *trans* \rightarrow *cis*-Umwandlung von Stilben in Cyclohexan ergibt die Messung bei 50-proz. Umwandlung für die im Mittel pro Molekül absorbierte Quantenzahl den Wert

$$q_{abs,50} = 0,80.$$

Auch die Umwandlungskurve von Stilben (Abb. 6) und ihre Dosis-Effektkurve (Abb. 6) sind charakteristische Eintrefferkurven, was bedeutet, daß in der C=C-Doppelbindung für jede *trans* \rightarrow *cis*-Umwandlung ein Treffer, d. i. ein Quant, zur Wirkung gelangt. Es errechnet sich also bei 50-proz. Umwandlung für die im Mittel pro Molekül aktive Quantenzahl der Wert

$$q_{akt,50} = 0,7$$

und zugleich für die auf die aktiven Quanten bezogene Quantenempfindlichkeit

$$\gamma^* = 1.$$

Die auf die *absorbierten* Quanten bezogene Quantenempfindlichkeit ist für Stilben nahezu

$$\gamma = 1.$$

Die Messung ergab allerdings den um etwa 10% kleineren Wert

$$\gamma = 0,9.$$

4. Zur Frage des Gleichgewichts zwischen der *cis*-Form und der *trans*-Form von Azobenzol in Lösungen ergibt sich folgendes:

Wandelt sich Azobenzol aus der evtl. zum Teil in der Lösung vorhandenen *cis*-Form unter dem Einfluß von sichtbarem Licht mit der gefundenen großen

Quantenempfindlichkeit $\gamma^* = \gamma$ = etwa 1 in die *trans*-Form um, und geht andererseits das Azobenzol unter dem Einfluß des langwelligen UV mit dem gefundenen etwa dreifachen Quantenbedarf aus der *trans*-Form in die *cis*-Form über, so ist das sich in der Lösung im Tageslicht einstellende Gleichgewicht entscheidend bestimmt erstens durch das Intensitätsverhältnis von Licht aus Bereich I und II in dem eingestrahlten Mischlicht, ferner durch das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten beider Formen und schließlich durch den Quantenbedarf der beiden gegenläufig gerichteten Umwandlungen.

Ob außer diesem Gleichgewicht im Tageslicht noch ein solches in dem Sinne möglich ist, daß sich unter dem Einfluß derselben Wellenlänge *cis* in *trans* und, wenn auch mit anderer Wahrscheinlichkeit, *trans* in *cis* umwandelt, konnte aus mehreren Gründen noch nicht endgültig entschieden werden.

Sicher ist, daß Licht aus Bereich I und III ganz überwiegend die *cis*-Form in die *trans*-Form umwandelt, und ferner ist sicher, daß Licht aus Bereich II ganz überwiegend *trans* in *cis* überführt. Bei möglichst reinen monochromatischen Bestrahlungen wurden Umwandlungen bis zu etwa 90% erzielt. Bei diesen Untersuchungen erwies sich eine Schwierigkeit in der großen Empfindlichkeit von *cis*-Azobenzol sowohl gegen sichtbares Licht als auch gegen Erwärmung. Diese Empfindlichkeit läßt schon die Darstellung in kristallisierte, ganz reiner Form problematisch erscheinen. Aus dieser Schwierigkeit erwächst eine Unsicherheit in der Bestimmung der Absorptionshöhe im Spektrum der *cis*-Form und damit eine Unsicherheit in der Berechnung des Prozentsatzes der Umwandlung, die etwa $\pm 8\%$ beträgt. Für die reine *trans*-Form bestehen prinzipiell dieselben Schwierigkeiten, nur sind sie für diese infolge der größeren Stabilität der *trans*-Form und ihres größeren Quantenbedarfs bei der Umwandlung etwas kleiner.

Diese Frage konnte auch nicht durch reine Bestrahlungsversuche mit monochromatischem Licht entschieden werden, da jeder Monochromator, besonders wenn er lichtstark ist, störendes Streulicht enthält, so daß z. B. bei Bestrahlung mit $\lambda_{Umw} = 313 \text{ m}\mu$ die entstehende *cis*-Form durch Streulicht von $\lambda = 435 \text{ m}\mu$ wenigstens zu einem kleinen Prozentsatz wieder in die *trans*-Form rückverwandelt wird.

Diese Frage soll nach Möglichkeit mit unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen hergestelltem Ausgangsmaterial und mit monochromatischem Licht möglichst großer spektraler Reinheit noch einmal geprüft werden.

III. Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse 1—3 über den Quantenbedarf der *cis* \rightleftharpoons *trans*-Umwandlung von Azobenzol und ihre Deutung nach der Treffertheorie legen die folgenden Schlußfolgerungen insbesondere über das Verhältnis von Absorptionsbereich und Wirkungsbereich absorbiertener Quanten zueinander und zum Volumen der reagierenden Einheit bzw. dem Molekülvolumen nahe.

1. Für die *trans* \rightarrow *cis*-Umwandlung von Stilben bei $\lambda_{Umw} = 313 \text{ m}\mu$ wurde

$$\gamma/\gamma^* = q_{akt, 50}/q_{abs, 50} = 0,9,$$

also innerhalb der Meßgenauigkeit nahezu gleich 1 gefunden (Ergeb. 3). Die *trans* \rightarrow *cis*-Umwandlung von Stilben ist also ein Eintreffervorgang, bei dem die Anzahl der aktiven Quanten gleich der Anzahl der absorbierten Quanten ist. Jedes absorbierte Quant ist ein Treffer. Ob die gemessene Abweichung von 1 (etwa 10%) reell ist und wie sie zu deuten ist, ist für die hier angestellten Überlegungen ohne prinzipielle Bedeutung.

Das Maximum der Absorption liegt im Meßbereich um $300 \text{ m}\mu$. Bekanntlich haben Benzol und auch Diphenyl eine Absorptionsbande um $260 \text{ m}\mu$. Diese Bande verschiebt sich durch das Einschalten einer Kette von konjugierten C=C-Doppelbindungen zwischen die endständigen Phenylringe mit der Wurzel aus der Zahl dieser Doppelbindungen nach längeren Wellen und nimmt dabei an Absorptionshöhe proportional mit der Zahl der konjugierten Doppelbindungen in der Kette zu, wie K. W. Haubér, R. Kuhn und Mitarbeiter in der Untersuchung über Lichtabsorption von Diphenyl-polyenen¹⁰ gezeigt haben. Für Stilben ergibt sich daher die hohe Absorptionsbande um $300 \text{ m}\mu$. Aus diesen Untersuchungen ergab sich ferner, daß ein konjugiertes System wie Stilben bei der Absorption von Licht energetisch als Einheit reagiert und nahezu als Ganzes an der Absorption in diesem Spektralbereich beteiligt ist, was sich durch den relativ großen Wert von z und damit des Absorptionsquerschnitts des Moleküls anzeigt.

Bei den vorliegenden Untersuchungen hat sich gezeigt, daß jedes absorbierte Quant ein Treffer ist, d. h. daß jedes irgendwie im Molekül absorbierte Quant der Energie $h\nu_{\lambda=313}$ in der C=C-Doppelbindung zur *trans* \rightarrow *cis*-Umwandlung zur Wirkung ge-

¹⁰ K. W. Haubér, Z. techn. Physik 15, 10 [1934]. K. W. Haubér, R. Kuhn u. G. Seitz, Z. physik. Chem. (B) 29, 381 [1935].

langt. Die absorbierte Quantenenergie steht in der C=C-Doppelbindung in dem Sinne ohne Verlust zur Verfügung, daß kein Quant für die *trans* → *cis*-Umwandlung verloren geht. Das Ergebnis, daß konjugierte Systeme bei der Absorption von Licht energetisch als Einheit reagieren, wird also bestätigt.

2. Für die *trans* → *cis*-Umwandlung von Azobenzol, die im Spektralbereich II erfolgt, $\lambda_{\text{Umw.}} = 313 \text{ m}\mu$, ist

$$\gamma/\gamma^* = q_{\text{akt},50}/q_{\text{abs},50} = 1/3.$$

Es liegt ebenfalls ein Eintreffer-Vorgang vor, so daß $\gamma^* = 1$ ist; aber die auf die absorbierten Quanten bezogene Quantenempfindlichkeit ist $\gamma = 1/3$. Das bedeutet, daß erst jedes dritte absorbierte Quant im Mittel ein Treffer, d. h. ein aktives Quant für die *trans* → *cis*-Umwandlung ist.

Das Absorptionsspektrum von *trans*-Azobenzol ist im UV dem von *trans*-Stilben nach Lage und Höhe sehr ähnlich. Die Lage der Bande bei $313 \text{ m}\mu$ und ihre relativ große Absorptionshöhe, also der relativ zu anderen Spektralbereichen große Absorptionsquerschnitt des Moleküls weisen auch bei *trans*-Azobenzol darauf hin, daß bei $313 \text{ m}\mu$ nahezu das ganze Molekül an der Absorption beteiligt ist. Im Gegensatz zu *trans*-Stilben kann aber bei *trans*-Azobenzol nicht jedes irgendwo im Molekül absorbierte Quant der Frequenz $\nu_{\lambda=313}$ in der N=N-Doppelbindung eine *trans* → *cis*-Umwandlung bewirken. Es entsteht der Eindruck, daß das *trans*-Azobenzol-Molekül bei der Absorption von Licht nicht energetisch als Einheit reagiert. Die Konjugation der Phenylringe ist durch die N=N-Doppelbindung energetisch gestört, so daß die von den Phenylringen absorbierten Quanten eine verminderte Wirkungswahrscheinlichkeit für die *trans* → *cis*-Umlagerung der N=N-Doppelbindung besitzen.

3. Ähnlich wie *trans*-Azobenzol im Spektralbereich II verhält sich *cis*-Azobenzol gegen die Frequenz $\nu_{\lambda=248}$. Für $\lambda_{\text{Umw.}} = 248 \text{ m}\mu$ ist innerhalb der Meßgenauigkeit

$$\gamma/\gamma^* = q_{\text{akt},50}/q_{\text{abs},50} = 1/3.$$

Auch in diesem Fall liegt ein Eintreffer-Vorgang vor, also $\gamma^* = 1$, während $\gamma = 1/3$ ist. Es ist also auch in diesem Fall erst jedes dritte absorbierte Quant ein Treffer.

Das Absorptionsspektrum von *cis*-Azobenzol besitzt um $245 \text{ m}\mu$ seine größte Höhe. Ähnliche Überlegungen wie unter 1 u. 2 und der relativ zum übrigen Spektralbereich große Absorptionsquerschnitt

der *cis*-Form bei $248 \text{ m}\mu$ weisen auch hier darauf hin, daß an der Absorption der Frequenz $\nu_{\lambda=248}$ ein großer Teil des *cis*-Moleküls beteiligt ist, sicher aber die Phenylringe, für die eine Absorption bei $248 \text{ m}\mu$ charakteristisch ist. Auch in diesem Fall besitzen die absorbierten Quanten eine verminderte Wirkungswahrscheinlichkeit für die *cis* → *trans*-Umwandlung der N=N-Doppelbindung. Es liegt nahe, dieses Ergebnis bei $\nu_{\lambda=248}$ auch darauf zurückzuführen, daß die Konjugation der Phenylringe und damit die energetische Einheit des Moleküls bei der Absorption von Licht durch die N=N-Doppelbindung gestört ist.

4. Anders liegen die Verhältnisse beim gleichen Molekül, *cis*-Azobenzol, und der gleichen Umwandlungsrichtung *cis* → *trans* durch die Absorption von $\lambda_{\text{Umw.}} = 435 \text{ m}\mu$. Es ist in diesem Fall innerhalb der Meßgenauigkeit

$$\gamma/\gamma^* = q_{\text{akt},50}/q_{\text{abs},50} = 1.$$

Die *cis* → *trans*-Umwandlung von Azobenzol bei $435 \text{ m}\mu$ ist ein Eintreffer-Vorgang, bei dem die Anzahl der aktiven Quanten gleich der Anzahl der absorbierten Quanten ist. Jedes absorbierte Quant ist ein Treffer.

Das Absorptionsspektrum von Azobenzol beider Formen besitzt eine Bande im Sichtbaren (Abb. 2); eine dieser Absorptionsbande entsprechende Bande ist im Absorptionsspektrum von Stilben nicht vorhanden (Abb. 3). Man kann daher annehmen, daß das Auftreten dieser Bande bei Azobenzol auf die N=N-Doppelbindung zurückzuführen ist.

Die im Vergleich zur UV-Bande jeweils der gleichen Form des Azobenzol-Moleküls sehr geringe Absorptionshöhe um $435 \text{ m}\mu$, also der sehr kleine Absorptionsquerschnitt des Moleküls für Licht dieser Wellenlänge, verglichen mit anderen Frequenzen, spricht ferner dafür, daß an der Absorption dieses Lichts nur ein Bruchteil des ganzen Moleküls beteiligt ist. Dieser Bruchteil kann nur die N=N-Doppelbindung sein, da das Auftreten der Absorptionsbande an ihr Vorhandensein gebunden ist und die Phenylringe bekanntlich in diesem Spektralbereich nicht absorbieren.

Weiter wurde gefunden, daß jedes absorbierte Quant von Licht der Absorptionsbande um $435 \text{ m}\mu$ eine *cis*-*trans*-Umwandlung der N=N-Doppelbindung bewirkt. Auch dieses Resultat weist zusammen mit dem Ergebnis, daß Azobenzol bei der Absorption von Licht energetisch nicht als Einheit reagiert (2 u. 3) darauf hin, daß die Absorption von Licht der Wellen-

längen um $435 \text{ m}\mu$ für die N=N-Doppelbindung spezifisch ist.

Unter Berücksichtigung der angeführten Gründe erscheint der Schluß berechtigt, daß im Azobenzolmolekül die Absorption von Lichtquanten der Wellenlängen um $435 \text{ m}\mu$ und ihre Wirkung in der N=N-Doppelbindung lokalisiert sind.

5. Das Maximum des Wirkungsgrades für einen bestimmten photochemischen Umwandlungsvorgang an einem Molekül braucht nicht für die Frequenz des absoluten Absorptionsmaximums des Spektrums einzutreten. Der Wirkungsgrad kann an Stellen kleiner Absorptionshöhe, die für den Vorgang spezifisch sind, viel günstiger sein.

Die unter 1—4 ausgeführten Schlußfolgerungen kann man allgemein zusammenfassen:

Eintreffer-Vorgänge, bei denen pro umgewandeltes Molekül nur 1 Quant absorbiert wird, können u. a.¹² entweder dann eintreten, wenn das ganze

¹¹ A. Einstein, Ann. Physik **17**, 132 [1905].

¹² Der Fall der energetischen Einheit bei der Absorption von Licht ist von den Fällen der sogenannten Energieleitung zu trennen. Der Fall der Energieleitung soll hier nicht diskutiert werden.

Molekül für die Absorption von Licht eine energetische Einheit darstellt, oder, sofern diese Bedingung nicht erfüllt ist, wenn Absorptionsbereich und Wirkbereich im Molekül identisch sind bzw. einem Molekülteil angehören, für den die Bedingung der energetischen Einheit bei der Absorption von Licht erfüllt ist.

Erhält man dagegen für Eintreffer-Vorgänge das Ergebnis, daß für eine Umwandlung mehr als 1 Quant absorbiert wird ($\gamma^* = 1$, $\gamma = 1/m$, m = eine ganze Zahl > 1), so ist das u. a.¹³ darauf zurückzuführen, daß die Energie der absorbierten Lichtquanten auch die Elektronenanregung solcher Molekülteile bewirkt, die aus im Molekülbau begründeten Ursachen mit dem Ort der Umwandlung bei der Absorption von Licht nicht energetisch als Einheit reagieren, so daß die absorbierten Quanten am Ort der Umwandlung nur mit verminderter Wahrscheinlichkeit wirksam werden.

¹³ Weitere Meßbeispiele für den Fall $\gamma^* = 1$ und $\gamma = 1/m$ sind die von K. Haußer³ untersuchten photochemischen Umwandlungen von Triphenyl-tetrazoliumchlorid und Triphenyl-formazan, bei denen außer dem Fehlen der energetischen Einheit des Moleküls noch andere im Molekülbau begründete Ursachen Veranlassung zu hohen Werten von m geben, die erst in einer späteren gemeinsamen Arbeit diskutiert werden sollen.

NOTIZEN

Von der Elektrodenanordnung abhängige elektrische Eigenschaften von Cadmiumsulfid-Kristallen

Von Immanuel Broser und Ruth Warminsky

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie,
Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. **5a**, 62—63 [1950]; eingeg. am 3. Mai 1949)

Die elektrischen Eigenschaften synthetischer CdS-Kristalle wurden in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten eingehend untersucht¹. Derartige Kristalle zeigen bei Anregung durch Quanten- oder Korpuskularstrahlen eine beträchtliche Zunahme des Leitvermögens, deren Größe sich — nach Anbringung von Elektroden — aus der Änderung des durch den Kristall fließenden Stromes ermitteln läßt.

Wir haben neuerdings untersucht, inwiefern dieser durch den Kristall fließende Strom noch von Form und

¹ R. Frerichs, Physic. Rev. **72**, 594 [1947]; H. Kallmann u. R. Warminsky, Ann. Physik **4**, 69 [1948]; I. Broser, H. Kallmann u. R. Warminsky, Z. Naturforschg. **4a**, 631 [1949]; I. Fabbender, F. Möglich u. R. Rompe, Ann. Physik **3**, 327 [1948]; K. Weiß, Z. Naturforschg. **2a**, 650 [1947]. Weitere Zitate in den angegebenen Arbeiten.

² Vgl. W. Schottky, Z. Physik **118**, 539 [1942].

Material der Elektroden abhängt und haben gefunden, daß der Kontakt Elektrode-Kristall in vielen Fällen für den Strom einen richtungsabhängigen Widerstand darstellt, der mit steigender Spannung abnimmt². Die Höhe des Kontaktwiderstandes hängt von Form und Material der Kathode ab. Diese Abhängigkeit wird man zweckmäßig bei konstantem Kristallwiderstand verfolgen; z. B. kann einfach ein und derselbe Kristall mit unterschiedlichen Elektroden versehen und der Stromdurchgang bei verschiedener Polung beobachtet werden.

Der Einfluß des Randwiderstandes zeigt sich besonders deutlich an Kristallen mit geringem Eigenwiderstand, vor allem an solchen, die schon ohne Anregung ein relativ hohes Leitvermögen aufweisen, also praktisch Halbleiter darstellen (Dauerleiter).

Aus der Tatsache, daß der Kontaktwiderstand richtungsabhängig ist und von Kathodenform und -material abhängt, folgen eine Reihe interessanter Eigenschaften bestimmter Metall-Halbleiter-Metall-Anordnungen. Einige unserer Untersuchungsergebnisse seien hier kurz dargestellt; eine genaue Beschreibung der Messungen ist in Vorbereitung.

1. Der Gleichrichtungseffekt. An CdS-Kristallen, deren Anoden sich in Größe oder Material von den Kathoden unterschieden, haben wir Gleichrichterwirkungen beobachtet.